LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXVIII. VOL. XXVIII. — 1898.

PARTE I.

ROMA

PRESSO

LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XXVIII

PARTE PRIMA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 16 febbrajo 1898)

FASCICOLO II.

(pubblicato il 22 marzo 1898)

FASCICOLO III.

(pubblicato l'11 aprile 1898)

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 25 giugno 1898)

FASCICOLO V.

(pubblicato il 25 giugno 1898)

FASCICOLO VI.

(pubblicato il 30 Luglio 1898)

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sulla determinazione del solfo nel gas illuminante;

di ANTONIO LONGI.

(*Giunta il 15 novembre 1897*).

Il gas dell'illuminazione ottenuto dal carbon fossile contiene un numero considerevole di composti solforati fra i quali più importanti per la quantità loro sono l' idrogeno solforato ed il solfuro di carbonio. In quantità assai minore il gas contiene inoltre ossisolfuro di carbonio, solfuri e solfocianati organici, tiofene e suoi omologhi ed ancora altri prodotti solforati la cui natura non fu ancora con sicurezza determinata.

Con gli attuali processi di purificazione l' idrogeno solforato si può togliere fino alle ultime tracce, mentre che tutti gli altri prodotti solforati non possono eliminarsi che incompletamente e con considerevoli difficoltà tecniche ed economiche. Deve quindi attribuirsi a questa ragione il fatto che in buona parte dei contratti stipulati fra i fabbricanti di gas e le amministrazioni municipali mentre si stabiliscono condizioni tassative in rapporto alla contenenza od all'assenza dell'idrogeno solforato, non si fa per contro parola degli altri prodotti solforati i quali, o per causa della qualità del carbone impiegato o per cause dipendenti dal modo di

fabbricazione (1) possono talvolta essere contenuti in quantità assai considerevoli.

I prodotti solforati contenuti nel gas, siano essi idrogeno solforato o solfuro di carbonio o composti più complessi, danno luogo per la combustione alla formazione di anidride solforosa e solforica, da cui prevalentemente derivano i disturbi che possono risentire le persone obbligate a soggiornare per varie ore in ambienti chiusi illuminati a gas ed i rimarchevoli deterioramenti che alla lunga subiscono i tessuti, le tappezzerie, le pitture ed altri oggetti di decorazione e di arredamento che in quelli ambienti si trovano (2).

Di fronte a tali condizioni di fatto le difficoltà e la spesa non sono una ragione sufficiente per trascurare completamente una causa di danno agli interessi igienici ed economici dei cittadini: la purificazione del gas dovrebbe non solo limitarsi alla eliminazione dell'idrogeno solforato, ma bensì ancora, per quanto lo permettano i mezzi attualmente posseduti, alla eliminazione di tutti gli altri prodotti solforati che il gas illuminante può contenere.

La quantità di solfo che può trovarsi in un gas allo stato di prodotti diversi dall'idrogeno solforato può oscillare fra limiti molto vasti. A questo riguardo mancano determinazioni eseguite su gas italiani, ma però si posseggono numerosi dati pei gas fabbricati in altri paesi fra i quali non sarà inopportuno citarne alcuni.

La quantità di solfo trovato per 100 M³ di gas fu:

gr. 3,25 — 71,40 nei gas dello stato di Massachussett (1885-1887) (3).
„ 7,78 — 54,93 sul gas di Londra (1870) (4).
„ 8,37 — 13,77 „ Vienna (1865-1868) (5).
„ 11,00 — 29,00 „ Breslau (1883) (6).

(1) Muspratt, Chemie in Anwendong auf künste und Geusche, 4 Aufb. B. V, p. 203. — Schilling, Neucruagen auf dem Gebite der Erzeugung und Verneudung des Steinkohlen. Leuchtgasen, p. 33.

(2) Wits, Balletin de la société chimique de Roasn 1885, p. 181 — Wurster, Papierzeitung 1887, p. 1807.

(3) Zeitschf. f. augen. Chem. 1888, p. 50.

(4) Journ. f. Gasbeleuchtung 1871, p. 26.

(5) Berlin. Bericht 1892, p. 2204.

(6) Zeitschf. f. Analy. Chem. 1883, p. 176.

gr. 23,00 — 39,00 sul gas di Colonia (1885-1886) (1).
„ 29,00 — 45,00 „ Leed (1887) (2).
„ 29,00 — 51,00 „ Lipsia (1875) (3).
„ 31,00 — 40,00 „ Colonia (1880) (4).
„ 46,00 — 140,00 „ Amburgo (1885-1893) (5).
„ 66,00 — 81,00 „ Helsuigfors (1894) (6).
„ 70,00 — 80,00 „ Cristiania (1894) (7).

Negli esempi sopra citati la quantità del solfo oscillò fra gr. 3,25 e gr. 140,00 nè quest'ultimo numero segna il limite massimo dappoichè nel gas di Londra furono frequentemente trovate quantità di solfo prossima a 200 gr. per 100 M^3 (8).

Supponendo ora, come per molto tempo fu creduto, che per la combustione del gas il solfo in esso contenuto passasse esclusivamente o principalmente allo stato di anidride solforosa, esso, secondo Pettenkofer (9), per effetto della ventilazione sarebbe non avvertibile e quindi non dannoso. E ciò potrebbe ammettersi per ambienti aperti e ventilati, però secondo recenti osservazioni di Denstedt ed Ahreus (10) il solfo passa invece in massima parte allo stato di anidride solforica la quale combinandosi col vapor d'acqua si raccoglie in minute gocciolette di acido solforico incapace di essere completamente asportato ancora da una forte ventilazione. In un ambiente quindi, sia esso o no aperto e ventilato, in cui arde gas contenente solfo avviene una continua precipitazione di acido solforico la cui quantità, con un gas molto impuro come quello di Londra sopra citato, ammonterebbe a circa 6 gr. per ogni metro cubo di gas bruciato.

La necessità della eliminazione del solfo non allo stato di acido

(1) Zeitschf. f. augen. Chem. 1888, p. 50.

(2) Journ. of Gaslighting L, p. 764.

(3) Zeitsch. f. analy. Chem. 1876, p. 184.

(4) „ „ „ 1882, p. 849.

(5) Deunstedt a. Ahreus. Ueber das Hamburger Leuchtgas, separat Abdrnck aus XI Jahsbuch der Hamburgisehen Wissenschaftichen Austaiten 1894, p. 5.

(6) Zeitschf. f. analy. Chem. 1894, p. 158.

(7) Chemiker-Zeitang, 1894, p. 583.

(8) Georg Chenius. Die Fabrikation der Leuehtgax nach den neusten Forschung, p. 155.

(9) Journ. f. Gasheleachtung 1885, p. 885.

(10) Loco citato.

solfidrico e della fissazione di un limite massimo di sua tolleranza nel gas dell'illuminazione è in altri paesi compresa: e mentre in Italia ci limitiamo a fare poco efficaci prescrizioni in rapporto all'idrogeno solforato mantenendo tuttora quelle stabilite quaranta anni or sono per il gas di Parigi, vediamo per contro come in altri paesi, e più specialmente in Inghilterra e negli Stati Uniti di America, la questione del solfo contenuta nel gas illuminante sia stata presa in seria considerazione e come con decreti ed anche con leggi si impongano dei limiti sulla quantità del solfo che un gas illuminante può contenere.

I metodi speciali proposti per la determinazione del solfo totale sul gas illuminante sono assai numerosi. I principali sono quelli di Letheby (1), di Evans (2), di Valentin (2), dei *Gas-Referees* di Londra (3), di Knublauch (4), di Poleck (5) e di Drehsmidt (6) i quali tutti hanno per principio la combustione del gas in corrente di aria o di ossigeno, la trasformazione della totalità del solfo in acido solforico e la determinazione di quest'ultimo allo stato di solfato baritico. Però tutti questi metodi simili per principio sono più o meno criticabili sia per difetti dipendenti dalla disposizione degli apparecchi e dal modo di esecuzione, sia perchè esigono apparecchi speciali alcuni dei quali assai complicati e di prezzo molto elevato.

Col metodo di Evans, pel quale si richiede un particolare apparecchio metallico per la combustione del gas, si commette l'errore di perdere una parte considerevole del solfo perchè non si tiene conto di quello che durante la combustione si condensa in forma di acido solforico nella parte dell'apparecchio che precede i recipienti di assorbimento.

Coi metodi di Letheby e dei *Gas-Referees* i prodotti della combustione del solfo vengono condensati in forma di solfito e solfato

(1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1863, p. 853.

(2) Schilling, Handbuch f. Steinkohlengaz beleuchtnng 8 Aufl. p. 98,

(3) King's Treatise ou the Science and Pratico of the Manufacture and Distribution of Coal-Gas 1879, voi. II, p. 264.

(4) Zeitscbf. f. analy. Chem. 1882, p. 335.

(5) Ivi 1883, p. 171.

(6) Chem. Zeltg. 1887, p. 1382.

ammonico, ma fu ripetutamente osservato che i risultati che con essi si ottengono sono tutt'altro che attendibili perchè una parte del solfo sfugge per il tubo di aspirazione avverso agli apparecchi di condensazione [1].

Suscettibile di risultati assai migliori è il metodo di Valentin-Tieftrunk, però, come giustamente osserva Knublauch, con esso si impiegano quantità troppo forti di carbonato potassico di confronto a quello del solfo da determinare e l'apparecchio è molto complicato ed ancor più costoso; Knublauch perciò propose un nuovo metodo in sostituzione di quello di Valentin che in Germania era allora preferibilmente impiegato, ma se Knublauch riuscì a ridurre il costo dell'apparecchio non rimediò certo al difetto della sua poca semplicità.

L'apparecchio invece proposto da Poleck presenta il vantaggio di esser molto semplice, di non esigere nessun pezzo di costruzine speciale e di potere essere quindi facilmente messo insieme in ogni laboratorio; però mentre Poleck usa delle precauzioni inutili quali quella dell'impiego di idrato sodico direttamente preparato da sodio metallico, non si cura per altro di purificare l'aria che serve alla combustione, cosicchè questo metodo non può essere usato nell'ambiente di un laboratorio in cui l'aria può essere inquinata da prodotti solforati. I tubi Peligot poi di cui Poleck si serve per l'assorbimento dei prodotti della combustione del solfo non si prestano efficacemente allo scopo: l'assorbimento dei prodotti solforati diluiti in una grande quantità di gas non assorbibili non può effettuarsi completamente per il semplice gorgogliamento a traverso liquidi ancora che si impieghino tre tubi Peligot specialmente quando, come nel caso attuale, il gorgogliamento sia molto rapido.

Ancora riducendo l'altezza della fiamma ad 1 cm. ed il consumo a 14-15 litri per ora, è necessaria una così forte corrente di aria ed un gorgogliamento quindi così tumultuoso che non solo una parte dei prodotti della combustione del solfo sfugge non assorbita, ma perfino i liquidi di assorbimento vengono considerevolmente lanciati al di fuori dei tubi Peligot.

I difetti del metodo di Poleck si trovano in parte corretti in

[1] Post, Chemisch-technische Analyse, 2 Aufl. B. I, p. 188.

quello di Drehschmidt. Questo metodo però non è più così semplice come il precedente: per esso è necessaria una speciale custodia metallica per la lampada Bunsen che si unisce al cilindro di combustione mediante una chiusura a mercurio. Io non ho avuto opportunità di sperimentare coll'apparecchio di Drehsmidt ma sembrami di non essere fuori del vero ritenendo che esso specialmente per la forma del cilindro di combustione e dei tubi di gorgogliamento, non si presti bene in pratica ad ottenere un lavamento completo ed a raccogliere senza alcuna perdita i liquidi di condensazione e di lavaggio.

Poichè i metodi coi quali il solfo viene determinato allo stato di solfato baritico richiedono un tempo molto considerevole, alcuni si studiarono di trovarne altri capaci di fornire risultati più pronti. Vernon-Hercourt propose un metodo (1) colorimetrico i cui resultati sono suscettibili di un valore di una approssimazione molto relativa. Fairley propose invece un metodo volumetrico (2) consistente nel far passare i prodotti della combustione del gas in una soluzione di acqua ossigenata e nel determinare con alcali titolalo la quantità dell' acido solforico formatosi. In rapporto a questo metodo Post osserva (3) le impurezze che l'acqua ossigenata quasi costantemente contiene possono condurre ad un falso apprezzamento del termine della reazione, ma questo difetto sarebbe di lieve importanza di fronte all'entità degli errori che possono commettersi per causa della formazione di acido nitrico e nitroso i quali talvolta (come ho avuto luogo di verificare) possono trovarsi in quantità estremamente grande nei prodotti della combustione del gas (4).

Fra tutti i metodi da me enumerati quello che oggi è quasi esclusivamente impiegato, specialmente in Germania, nelle fabbriche e nei laboratori nei quali si eseguisce il controllo del gas dell' illuminazione è quello di Drehsmidt. Ora, essendomi io dovuto occupare della determinazione del solfo nel gas illuminante di Roma e non possendo un tale apparecchio, nè essendomi agevole,

(1) Journ. of Gaslighting 1876, p. 883.

(2) Ivi 1886, p. 1153.

(3) Chemisch-technische Analyse 2 Aufl. B. I, p. 195.

(4) La stessa considerazione deve farsi per il metodo simile recentemente impiegato da C. F. Marbery (Americ. Chem. Jeurn. 1896, XVIII. 207).

per difficoltà burocratiche, di procurarmelo, io mi studiai di mettere insieme un apparecchio di facile costruzione, che permettesse un assorbimento completo dei prodotti solforati della combustione, facilità di lavaggio e di conseguenza attendibilità nei risultati delle determinazioni con esso eseguite.

Essendomi proposto di escludere i metalli nella costruzione del mio apparecchio ed avendo riscontrato che adoperando cilindri di combustione del diametro di 5 a 6 cm., come negli apparecchi Poleck e Drehsmidt, una parte del solfo si condensa sulle pareti dei cilindri in forma di gocciolette di acido solforico che scendono a poco a poco in basso di essi, così io mi occupai in prima della costruzione di un bruciatore esclusivamente in vetro e di dare al cilindro di combustione un diametro conveniente, sia per rispetto alle dimensioni dclla lampada, sia per impedire la condensazione dell'acido solforico.

L'apparecchio da me costruito e di cui da vario tempo mi servo soddisfa completamente alle condizioni propostemi. Potendosi esso costruire con pochissima spesa e non richiedendo la continua sorveglianza dell'operatore durante tutto il tempo della combustione, io lo presento ritenendo che esso possa arrecare utili servigi a chi debba occuparsi della analisi del gas illuminante.

Il gas da esaminare, misurato con un contatore da esperienze, passa al bruciatore che funziona come una lampada Bunsen. Questo ultimo è formato da un tubo di vetro *a* del diametro interno di 6 - 6,5 mm. In esso a circa 100-110 mm. dalla sua estremità superiore è praticata una apertura circolare del diametro di circa 6 - 6,5 mm. In basso di esso è saldato un tubo più largo al quale, per mezzo di un tappo di sughero, si adatta il tubo apportatore del gas tirato in punta allungata avente alla estremità superiore una luce di circa 0,8 - 1 mm. La punta di questo tubo, *b*, entra in *a* fino ad 1 - 2 cm. al disopra dell'apertura laterale di quest'ultimo.

Per mezzo di un tappo di sughero il bruciatore si innesta in un tubo *c* del diametro di 18 mm. il quale porta saldato lateralmente in basso un tubo *d* del diametro interno di circa 7 mm. pel quale passa l'aria necessaria alla combustione. Questa semplice

lampada si fissa al cilindro di combustione *e* mediante un buon tappo di sughero paraffinato.

Il cilindro di combustione ha il diametro di 25 ed una altezza di 200 mm.; esso è in alto striato fino al diametro di 7-8 mm. e piegato ad angolo di circa 50°.

Il cilindro di combustione, per mezzo di un tappo di sughero paraffinato, si congiunge coll'apparecchio di assorbimento il quale consiste in due cilindri *f* e *g* alti 250 e larghi 36 mm. muniti in basso di un rubinetto a perfetta tenuta ed al cui collo è saldata una tubulatura laterale. Essi sono chiusi con tappi di sughero paraffinati a traverso ai quali passano i tubi *h* ed *i* che penetrano fino al fondo dei cilindri stessi, i quali sono ripieni di perle di vetro del diametro di 3-4 mm. Il cilindro *g* è congiunto con una bottiglia Drechsel *k* la quale è posta in diretta comunicazione con una pompa di aspirazione ad acqua.

In entrambi i cilindri di assorbimento si pongono 15-20 c. c. di soluzione bromata di carbonato potassico al 5 $^0/_0$. Essendo *c* distaccato da *e*, per mezzo di un tubo di gomma si congiunge *d* con una torre Fresenius ripiena di pomice imbevuta di soluzione di carbonato con permanganato o cromato potassico, si accende la lampada e, dopo avere riscaldato il cilindro *e* e messa in aspirazione la pompa, si fissa *c* su *e* notando contemporaneamente l'indicazione del contatore. La fiamma deve essere regolata in modo da avere per ogni ora un consumo di gas da 10 a 15 litri. Per rendere più sicuro il totale assorbimento dei prodotti solforati, l'aspirazione non deve essere superflua, ma solo quanto è necessaria per ottenere una combustione completa. I gas aspirati gorgogliando nei cilindri *f* e *g*, vengono grandemente suddivisi dalle perle di vetro, cosicchè i prodotti solforati rimangono completamente assorbiti. L'assorbimento è in questo modo così facilitato che nei casi ordinari i prodotti solforati vengono completamente assorbiti nel primo cilindro, cosicchè il secondo cilindro è necessario solamente quando debbansi abbruciare quantità tali di gas che i prodotti liquidi della combustione non possano essere più contenuti nel primo: quando questo caso non debba verificarsi si può impunemente sopprimere il cilindro *f* e congiungere il cilindro *g* con la bottiglia Drechsel. Questa bottiglia, in cui si pone un poco di acqua, non serve che per giudicare della energia di aspi-

razione e mai, con un regolare funzionamento dell'apparecchio, i prodotti solforati possono giungere fino ad essa.

Bruciata che sia la necessaria quantità di gas, si toglie il bruciatore dal cilindro di combustione, si distaccano i tre primi pezzi dell'apparecchio e si raccolgono in un matraccio i liquidi contenuti nei due cilindri di assorbimento e le acque di lavaggio di questi e del cilindro di combustione. Impiegando per ciascun lavaggio la minor quantità possibile di acqua ed eseguendo questa operazione metodicamente, servendosi cioè per il cilindro f dell'acqua di lavaggio di quello g ed inclinando opportunamente i cilindri, si può ripetere l'operazione per molte volte e giungere ad una lavatura assoluta senza che il volume complessivo dei liquidi oltrepassi i 400 cc. I liquidi raccolti si rendono acidi con acido cloridrico, si riscaldano fino ad allontanamento del bromo e si precipita in essi l'acido solforico allo stato di solfato baritico.

Dalla quantità di $BaSO^4$ ottenuta si calcola la quantità p relativa a 100 litri di gas e si deduce la quantità di solfo contenuta in 100 M^3 di gas alla temperatura di 10^o ed alla pressione di 760 mm. mediante la formola

$$S = p\ 364{,}73 \times \frac{273 + t}{B - f}$$

dove t è la temperatura del gas, f la tensione del vapor d'acqua a questa temperatura e B la pressione barometrica.

Io posseggo già un numero assai grande di dati relativi alla determinazione del solfo nel gas dell'illuminazione di Roma ottenuti col metodo da me descritto fra i quali io ne citerò qui solo alcuni dei più recenti:

1897 Ottobre	Gas bruciato Litri	Gas per ora Litri	t	B	$BaSO^4$ gr.	S
2	53, 82	11, 96	20°	760, 20	0, 1807	48, 32
9	42, 55	10, 64	18°	758, 12	0, 1273	42, 74
10	49, 71	12, 77	17°	762, 50	0, 1484	42, 22
14	74, 43	11, 91	18°	765, 00	0, 2690	51, 16
15	83, 90	13, 18	19°	762, 10	0, 2885	47, 75
16	69, 98	12, 15	19°	762, 00	0, 2250	46, 13
17	66, 56	12, 10	20°	756, 20	0, 2109	45, 99

Il gas in parola ha una composizione che varia talvolta sensibilmente ancora da giorno a giorno, cosicchè i resultati da esso ottenuti non possono far fede dell'esattezza del metodo impiegato. Non potei d'altra parte sperimentare con gas a composizione costante mancando io di un gassometro capace di contenere la quantità di gas che sarebbe stata necessaria ad una serie di esperienze; ricorsi perciò all'impiego di sostanze capaci di fornire quantità determinata di solfo e per primo io adoprai il solfuro ed il solfocianato di argento.

Il solfuro ed il solfocianato vennero decomposti in una canna infusibile in corrente di idrogeno purificato ed asciugato, facendo ad esso attraversare le torri ripiene di pomice rispettivamente imbevuta di soluzione solforica di $KMnO^4$, di soluzione alcalina di $KMnO^4$ e di H^2SO^4 conc. La canna, stirata ad una sua estremità e piegata ad angolo di circa 80°, era congiunta direttamente col bruciatore.

Accesa la lampada ad idrogeno ed immessa nel cilindro di combustione, si riscaldava il composto argentico in modo da ottenere per tutto il corso dell'esperienza una fiamma moderatamente solforata.

L'idrogeno portante i prodotti solforati veniva fatto passare a traverso ad uno strato di 15 cm. di amianto platinato portato al rosso e posto nella parte posteriore della stessa canna nella quale si operava la decomposizione del composto argentico. I risultati che si ottennero furono i seguenti:

Per il solfuro di argento.

		I.	II.
Ag^2S impiegato . . .	gr.	1,6681	1,2305
S calcolato	"	0,2152	0,1587
$BaSO^4$ ottenuto . . .	"	1,5536	1,1499
S trovato	"	0,2133	0,1579

Per il solfocianato di argento.

		I.	II.
AgSCN impiegato . .	gr.	0,3908	1,0748
S calcolato	"	0,0753	0,2071
$BaSO^4$ ottenuto . . .	"	0,5421	1,4905
S trovato	"	0,0744	0,2047

Altri documenti ottenuti per l'applicazione di questo metodo all'analisi di sostanze organiche saranno pubblicati in una prossima nota.

Roma. Laboratorio chimico municipale: ottobre 1897.

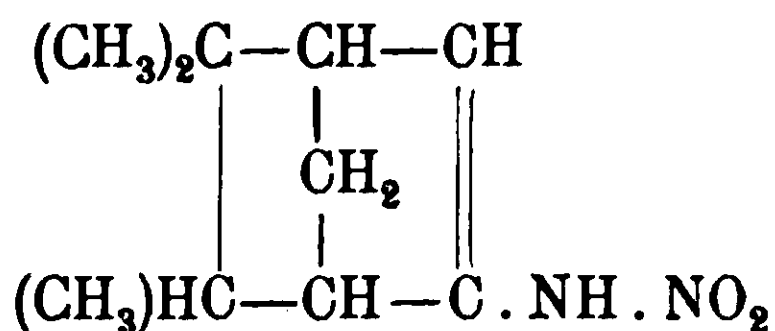
Sull'azione dell'acido nitroso sopra la canforossima; nota del dott. ANGELO ANGELI [1].

(Giunta l'11 novembre 1897).

Negli ultimi due anni, assieme al dott. Enrico Rimini, ho descritti alcuni prodotti che si ottengono per azione dell'acido ni-

[1] Presentata alla R. Accad. dei Lincei prima del 4 luglio 1897.

troso sopra alcune ossime della serie della canfora [1]. Oggi ritorno sopra questo argomento allo scopo di comunicare alcuni nuovi fatti e considerazioni che parlano contro le vedute di Mahla e Tiemann [2] secondo i quali la sostanza $C_{10}H_{16}N_2O_2$ che io ho chiamata *pernitrosocanfora* sarebbe da riguardarsi come una *nitrammina* della seguente struttura:

$$\begin{array}{ccccl}
(CH_3)_2C & - & CH & - & CH \\
| & & | & & \| \\
| & & CH_2 & & \| \\
| & & | & & \| \\
(CH_3)HC & - & CH & - & C.NH.NO_2
\end{array}$$

Secondo Mahla e Tiemann, acidificando con acidi minerali le soluzioni acquose del sale potassico della pernitrosocanfora, si ottiene direttamente il composto primitivo che fonde a 43°.

Io ho ripetuta più volte e fatta ripetere anche da altri questa esperienza, ed in tal modo non ho fatto che confermare nuovamente quanto io aveva prima trovato. La soluzione acquosa e diluita del sale potassico, infatti, acidificata con precauzione e rapidamente per mezzo di acido cloridrico diluito dà un composto colorato in giallo chiaro che fonde verso 57° e che lentamente si trasforma nella sostanza incolora primitiva che fonde a 43°.

Anche il sale potassico puro è colorato in giallo chiaro; la sua polvere naturalmente è priva di colore, nello stesso modo che appare bianca la polvere p. e. del prussiato giallo.

Mahla e Tiemann hanno trovato che il composto dà la reazione di Liebermann e da ciò pure deducono che in esso sia contenuto un residuo nitrico. Io però ho notato che le colorazioni che si ottengono sono molto dubbie e che poco hanuo di comune con la reazione di Liebermann. Non comprendo poi come da ciò si possa stabilire l'esistenza di un gruppo nitrico, giacchè io ho trovato che il composto non dà la reazione di Thiele per le nitrammine e non si colora con una soluzione solforica di difenilammina.

Io aveva detto che la pernitrosocanfora è stabile ai permanganato, mentre i citati autori affermano che nella sua molecola deve

[1] Gazzetta chimica.

[2] Berl. Berichte, XXIX, 2807.

essere contenuto un doppio legame giacchè le soluzioni del suo sale potassico riducono immediatamente il camaleonte.

A questo riguardo dirò che io ho fatto l'esame, come di solito, sopra una soluzione alcoolica di pernitrosocanfora e non già come Mahla e Tiemann suppongono, sopra la sostanza sospesa nell'acqua.

Nel caso p. e. degli acidi carbossilici è indifferente esaminare i composti liberi oppure i loro sali; ma quando si tratta di prodotti ossigenati dell'azoto la cosa è diversa. Io ho trovato, infatti, che nel mentre le soluzioni alcooliche dei nitroderivati, contenenti residui di idrocarburi saturi, come anche delle ossime (e questo dimostra che *il doppio legame fra azoto e carbonio è stabile al' permanganato)* sono indifferenti al camaleonte, le soluzioni acquose dei loro sali vengono immediatamente ossidate. Tale esperienza di Mahla e Tiemann in questo caso non dimostra quindi nulla

Anche i valori trovati per la rifrazione molecolare dimostrano, sempre secondo gli stessi chimici, che nella pernitrosocanfora, assieme al doppio legame è contenuto il gruppo

$$—NH.NO_2.$$

Io ho già fatto vedere che l'impossibilità di trasformare il nitrato di canferilimmina in pernitrosocanfora, come pure il fatto che la pernitrosocanfora, per riduzione, non fornisce una idrazina (come fanno le altre nitrammine) rendono molto improbabile che nella molecola di questa sostanza sia contenuto il residuo della nitrammide.

È noto inoltre dalle splendide ricerche di von Pechmann (1) che le nitrammine del tipo

$$R.NH.NO_2$$

reagiscono con violenza sul diazometano con sviluppo di azoto e formazione di composti metilati che variano a seconda della natura della nitrammina impiegata. Questa interessante reazione,

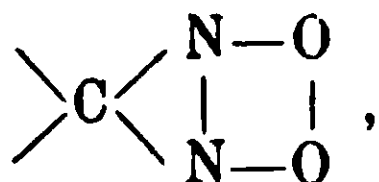
(1) Berl. Berichte, XXX, 648.

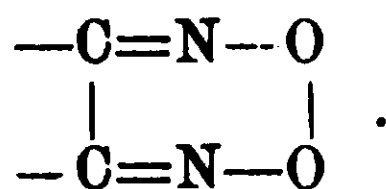
come si vede, costituisce un metodo prezioso per la diagnosi delle nitrammine e perciò io ho pregato l'illustre chimico di Tubinga di esaminare come la pernitrosocanfora si comporta rispetto al diazometano. Il prof. von Pechmann, al quale mi è grato di porgere i più sentiti ringraziamenti, mi ha subito comunicato che la pernitrosocanfora non agisce menomamente sopra il diazometano; in una esperienza vennero impiegati gr. 2,5 di pernitrosocanfora; la soluzione di diazometano non venne scolorata e si sono potuti riottenere gr. 2,1 di pernitrosocanfora inalterata.

Questo risultato è importantissimo e da sè solo esclude senz'altro l'ipotesi sostenuta dal Tiemann che nella pernitrosocanfora sia contenuto il residuo:

$$—NH.NO_2.$$

Fra le diverse probabilità, ancora due anni or sono, io aveva ammesso che nella pernitrosocanfora sia contenuto il gruppo:

$$>C\begin{matrix}\diagup N—O \\ \quad | \quad\; | \\ \diagdown N—O\end{matrix},$$

il quale, come si vede, presenta una certa analogia con quello dei perossidi delle gliossime:

$$\begin{matrix}—C=N—O \\ \;| \qquad\quad | \\ —C=N—O\end{matrix}.$$

Indifferenti al permanganato anche queste ultime sostanze sono stabili rispetto al diazometano ([1]). Sono invece oltremodo sensibili all'azione degli alcali ed ancora parecchi anni or sono io ho dimostrato come alcuni di questi perossidi, per mezzo degli alcali, si possano con tutta facilità trasformare in sali; però questi sali derivano da composti isomeri.

La stessa sensibilità agli alcali viene presentata anche dai pernitroaoderivati, che in tal modo possono dare origine a prodotti

([1]) Comunicazione privata dal prof. von Pechmann.

che variano a seconda delle condizioni della reazione. La più interessante è senza dubbio la trasformazione in isomeri. Come io e Rimini abbiamo dimostrato, la bromopernitrosocanfora ed il pernitrosofencone forniscono l'*isobromopernitrosocanfora* e l'*isopernitrosofencone*, che molto rassomigliano ai composti da cui derivano. La stessa relazione, molto probabilmente, passa anche fra la pernitrosocanfora (p. fus. 43⁰) ed il prodotto che da questa si ottiene per azione degli alcali (p. fus. 57⁰).

In questo caso però l'analisi non dice nulla, giacchè il secondo prodotto, quando è secco, si è già trasformato nella pernitrosocanfora primitiva ([1]).

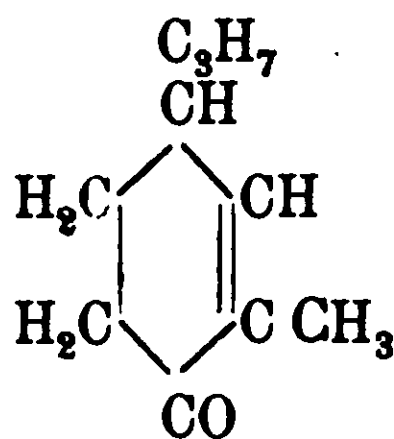
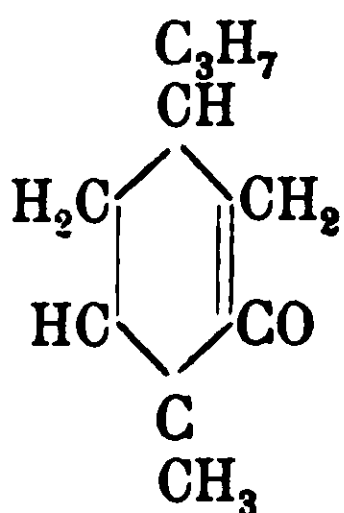
È noto invece che le ordinarie nitrammine per azione degli alcali ed a parità di condizioni, vengono semplicemente trasformate in sali dai quali, con tutta facilità, si possono riavere inalterate.

La pernitrosocanfora non presenta quindi nessuno dei caratteri delle vere nitrammine, ed io veramente non comprendo come Mahla e Tiemann concludano col dire che il comportamento della canfenilnitrammina (pernitrosocanfora) corrisponda esattamente a quello delle altre nitrammine.

Mahla e Tiemann rivolgono in seguito le loro osservazioni ai derivati che io e Rimini abbiamo ottenuti dalla pernitrosocanfora e dal pernitrosofencone per azione dell'acido solforico concentrato. All'epoca in cui è comparsa la loro Memoria non era ancora pubblicata nella Gazzetta Chimica la nostra Nota nella quale si dava la dimostrazione rigorosa dell'identità dell'acido $C_8H_{14}O_4$, che si ottiene per ossidazione dell'isocanfora, con l'acido α-isopropilglutarico, che più tardi è stato preparato sinteticamente da Perkin.

Gli autori dubitavano che il nostro acido fosse piuttosto stato identico con l'acido β isopropilglutarico di Schryver e perciò dicevano che ancora era indeciso se l'isocanfora fosse da riguardarsi come un derivato del para o del metacimolo:

([1]) Sopra la causa di queste isomerie mi sembra ancora prematuro il voler fare delle ipotesi.

```
      C3H7                        C3H7
      CH                          CH
H2C /   \ CH2               H2C /   \ CH
   |     ||                    |     ||
HC  \   / CO                H2C \   / C CH3
      C                           CO
      CH3
```

Se i miei illustri contradditori avessero esaminato meglio i fatti, avrebbero subito compreso, che le nostre ricerche escludevano già fin da principio la prima formola per l'isocanfora.

Era appunto a tal fine che io e Rimini ne avevamo preparato il prodotto di riduzione $C_{10}H_{20}O$ ed il corrispondente chetone saturo $C_{10}H_{18}O$. È chiaro infatti che se all'isocanfora spettasse la prima formola, il prodotto $C_{10}H_{20}O$ dovrebbe essere stato identico con il carvomentolo ed il derivato $C_{10}H_{18}O$ identico con il carvomentone.

I composti sono invece totalmente diversi.

Riguardo ai derivati isomeri che si ottengono partendo dal fencone, dirò che io e Rimini non abbiamo studiata la fenconimmina giacchè il corrispondente derivato della canfora venne per la prima volta descritto dal Tiemann ([1]).

Faccio però osservare che a Mahla e Tiemann è sfuggito l'isopernitrosofencone, che dal pernitrosoderivato si ottiene con tutta facilità per azione degli alcali. Nella trasformazione in derivati imminici, Tiemann ammette che per azione dell'ammoniaca venga eliminato semplicemente il residuo nitrico, che egli suppone presente; io invece ritengo più verosimile che entrambi gli atomi di azoto del gruppo:

$$>C\,N_2\,O_2$$

vengano eliminati e che al loro posto si porti il residuo dell'ammoniaca.

Ma comunque si voglia interpretare questa reazione accennerò al fatto che tanto il pernitrosofencone quanto il suo isomero si

([1]) Berl. Berichte, XXVIII, 1079.

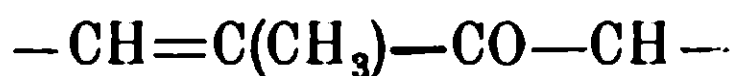
decompongono per azione dell'acido solforico concentrato per dare un chetone non saturo isomero al fencone e che ha tutti i caratter dell'isocanfora. Mahla e Tiemann dubitano che l'isocanfora sia identica con l'isofencone per il solo motivo che gli isomeri nella serie della canfora presentano spesso una grande rassomiglianza nelle loro proprietà.

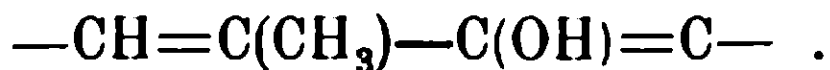
Ma io farò osservare che il dott. Rimini ed io abbiamo preparato tanto l'ossima quanto il semicarbazone dell'isofencone e che le loro proprietà vennero trovate perfettamente identiche a quelle dei corrispondenti derivati dell'isocanfora. Inoltre l'aggiunta di isofenconossima all'ossima dell'isocanfora non ne altera menomamente il punto di fusione.

A me pare che questi caratteri rappresentino qualche cosa di più che una semplice rassomiglianza di proprietà.

Mahla e Tiemann accennano inoltre alla possibilità, in base al valore trovato per la rifrazione molecolare, che l'isocanfora sia un chetone a catena aperta contenente due doppi legami. Io non credo che questo si possa ammettere giacchè non si comprenderebbe come da un tale composto $C_{10}H_{16}O$ per ossidazione si possa ottenere un acido bibasico saturo $C_8H_{14}O_4$ e per riduzione possa dare l'alcool saturo $C_{10}H_{20}O$ che può fornire il chetone pure saturo $C_{10}H_{18}O$.

Io ritengo invece che questa contraddizione dei risultati forniti dai metodi chimici e dai metodi fisici sia piuttosto da attribuirsi al fatto che il gruppo:

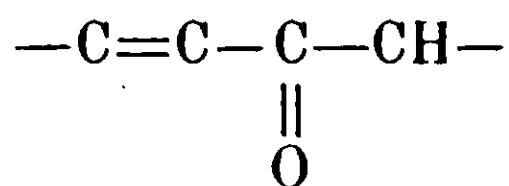
$$-CH=C(CH_3)-CO-CH-$$

contenuto nell'isocanfora possa comportarsi anche secondo la forma tautomera:

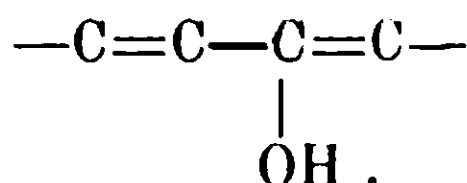
$$-CH=C(CH_3)-C(OH)=C- \, .$$

D'altra parte questo non sarebbe un caso isolato e limitato all'isocanfora soltanto.

Il Brühl ([1]) infatti ha già osservato, a proposito di alcuni ter-

([1]) Berl. Berichte, XXIX, 2913.

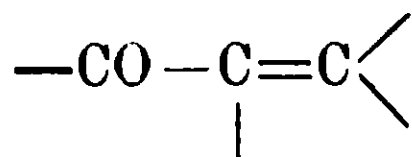
peni chetonici scoperti da Knoevenagel, nei quali il carbonile è prossimo al doppio legame, che l'aggruppamento chetonico:

$$-C=C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH-$$

otticamente equivale alla forma alcoolica:

$$-C=C-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=C- .$$

Secondo Brühl è da aspettarsi che per questa via si potrà stabilire se in un chetone terpenico il doppio legame è prossimo al gruppo carbonilico.

Anche questo fatto, contrariamente a quanto Mahla e Tiemann suppongono, porta una nuova conferma alla formola da me proposta per l'isocanfora.

Aggiungerò inoltre che l'isocanfora purissima è colorata in giallo chiaro: anche ciò sta in buona armonia con le osservazioni fatte da Otto Wallach [1] sopra le sostanze che contengono il gruppo

$$-CO-\underset{|}{C}=C\langle$$

nella loro molecola.

Intorno al biureto e la reazione biuretica.
Ricerche di UGO SCHIFF.

(Giunta il 25 ottobre 1897).

Un mezzo secolo fa G. Wiedemann [2] scuoprì il biureto tra i prodotti di trasformazione che l urea fornisce nel sovrascalda-

[1] Nachrichten v. d. Göttinger Gesell. d. Wissens. 1896, pag. 304.
[2] G. Wiedemann Journ. pr. Chem. 42, 255 (Ottobre 1847).

mento. Pochi mesi prima A. Wurtz [1] raccomandò la decomposizione dell' urea fusa col cloro quale metodo migliore per la preparazione dell' acido cianurico e per lo stesso scopo e quasi contemporaneamente De Vry [2] consigliò la scomposizione del cloridrato di urea, scoperto già parecchi anni prima da Erdmann e Krutzsch [3]. Vent'anni più tardi Huppert e Dogiel trovarono nell' azione del cloro sull' urea fusa una sorgente per la preparazione del biureto. In quel che segue si farà vedere essere la trasformazione del cloridrato di urea un metodo più conveniente ed una sorgente più ricca per ottenere il biureto, di cui si esaminerà alcuni derivati, specie quello al quale è dovuta la così detta reazione biuretica; si esporrà quindi quali altri composti possano dare la detta reazione e quali sono le condizioni generali in cui essa si manifesta.

Preparazione del biureto.

Preparando il biureto per mezzo della sola soprafusione dell' urea, è necessario condurre l' operazione piuttosto lentamente. Pare si stabilisca nella massa fusa un certo equilibrio tra i corpi nascenti. Quando è raggiunto il massimo in biureto, c' è tuttora dell' urea indecomposta e quando, per decomporre anche questa, si alza dell' altro la temperatura, allora una parte del biureto già formato passa in acido cianurico, e allora si ha da fare coi composti che quest' acido forma coll' urea o col biureto, composti questi che sembrano decomporsi più difficilmente. La trasformazione dell' urea è lunga ed incompleta, anche se si adopra una soluzione fenolica di urea, come ha proposto von Baeyer. Di 25 gr. di urea, sciolti nel fenolo puro ed anidro, si ritrovava inalterata una buona quantità anche dopo più ore di piena ebollizione. La trasformazione per mezzo del cloro è operazione assai più spedita e spesse volte lo è anche troppo. Il calore sviluppato nella combinazione del cloro coll' idrogeno, e dell' acido cloridrico coll' ammoniaca è tanto, che riesce difficile di moderare la tempera-

[1] A. Wurtz Compt. rend. **24**, 486 (Marzo 1847).
[2] I. E. De Vry. Ann. der Chem. **61**, 249 (Febbr. 1847).
[3] Erdmann e Krutzsch. Iourn. pr. Chem. **25**, 506 (1842).

tura. Spesse volte essa sale rapidamente a 170° e più e non si ha neppure il tempo per raffreddare il recipiente. Si può, è vero, riuscire a limitare la temperatura, lavorando con le più grandi precauzioni, ma il rendimento rimane sempre piccolo. Eliminati cloro e gas cloridrico con una corrente d'aria, ed estratto coll'acqua il sale ammonico, il residuo importa circa la metà in peso dell'urea adoprata e consiste per circa $^2/_3$ in acido cianurico. In tutti questi metodi è poi molto noiosa la separazione dei prodotti per mezzo dell'acetato tripiombico e quindi dell'idrogeno solforato. Per i due primi metodi, essa del resto ha il vantaggio di condurre a prodotti incolori, partendo dal prodotto greggio sempre più o meno colorato.

De Vry descrive la decomposizione del cloridrato d'urea come reazione molto violenta, in cui la temperatura si alzerebbe al di là dei 200°, anche se il recipiente viene tolto dal bagno ad olio. L'operazione è stata spesse volte eseguita nel mio laboratorio, senza che io avessi potuto avvertire una tale reazione violenta. Conviene servirsi di uu matraccio conico e di saturare l'urea secca di gas cloridrico secco, ciò che si può fare anche sotto 100°; si ha finalmente un liquido oleoso giallastro. Si rallenta ora la corrente del gas cloridrico e lentamente si alza la temperatura, mentre che la massa si mantiene in movimento rotatorio. Tutta quest'operazione non richiede bagno liquido; essa si eseguisce sulla rete metallica e si scalda a becco a coroncina. In alcuni casi la massa si gonfia in una spugna bianchissima verso 130-135° e si ha cura di non superare i 140°. In altri casi si forma prima una poltiglia, che poi si solidifica. In tali casi, arrivati ai 135°, si allontana la lampada e si fa anche cessare la corrente del gas cloridrico. Il liquido oleoso, prima formato, dovrebbe cuoprire il fondo della boccia per un centimetro di altezza soltanto. L'operazione si può eseguire con 100 gr. per volta, in una boccia da 250 g. ed è terminata in un'ora all'incirca. Ci si serve della tromba ad acqua per eliminare il gas cloridrico e per raffreddare la massa perfettamente bianca, dalla quale, con poca acqua, si estrae il sale ammonico, un poco di urea indecomposta, poi assai poco carbonato ammonico e biureto. In operazioni ben riuscite il residuo secco di biureto ed acido cianurico è del 65 al 70 per 100 dell'urea adoprata e consiste per circa $^2/_3$ in biureto, così che si può facilmente arrivare ad un rendimento del 45 per 100 dell'urea.

Questo metodo raggiunge la trasformazione in modo più rapido ed anche relativamente più completo e si evita l'applicazione del cloro. Però quel che importa di più è che si può giungere ad una separazione facile, elegante e quantitativa del biureto dall'acido cianurico, senza ricorrere nè a sali piombici, nè all'idrogeno solforato. Tale separazione è basata sul portamento dei due composti colla potassa alcoolica. La mescolanza secca e bene polverizzata viene sospesa nella decupla quantità di alcool forte (95 $^0/_0$) e bollente e, per ogni 10 g. di mescolanza, si aggiunge la soluzione alcoolica bollente ed allungata di non più di 6 g. d'idrato potassico (potassa al titolo di circa 90 $^0/_0$ KOH). Si fa bollire a ricadere per circa $^3/_4$ d'ora e poi si decanta la soluzione calda del biureto potassico dal cianurato potassico, che facilmente si depone e eh' è quasi insolubile nell' alcool. Si lava il cianurato coll' alcool bollente e lo si fa bollire una seconda volta con poco alcool. È da notarsi, che alcool più debole del 95 $^0/_0$ scioglie tuttavia assai poco cianurato, ma in seguito basta la piccola quantità corrispondente di acido cianurico, per impedire che il biureto si presenti ben cristallizzato.

Il cianurato potassico, sciolto in poca acqua, viene decomposto per mezzo dell'acido cloridrico. L'acido cianurico si separa completamente soltanto nel corso di 24 ore; quel che ne rimane sciolto può essere trascurato, se non si lavora molto in grande.

La soluzione alcoolica, a seconda della sua concentrazione, depone nel corso di più ore una parte del biureto potassico in lunghi aghi splendenti. Conviene di più, di neutralizzare la soluzione subito ed esattamente coli' acido cloridrico e di distillare l' alcool, sino a che la superficie si cuopre di cristalli di cloruro potassico. Si decanta dal cloruro separatosi a freddo, che si lava con poco alcool tiepido. Lavorando più in grande conviene fare deporre il cloruro un' altra volta e quindi si distilla sino a residuo secco, che viene sciolto in poca acqua calda. Col raffreddamento rimane in soluzione il cloruro e si depone la maggior parte del biureto. Le acque madri di più operazioni vengono raccolte e portate a secco. Estraendo coll' alcool, e cristallizzando sistematicamente, si ricava un' altra quantità di biureto.

Biureto preparato con questo metodo fu più volte analizzato e non importa riferire qui i resultati. È però da notare, che col

metodo di Dumas e con tutte le cautele riesce difficile, di arrivare a raccogliere tutto l'azoto (calc. 40,77 %). Di otto analisi, sei dettero il 2 % all'incirca in meno di azoto, mentre che i valori raggiunti per carbonio ed idrogeno erano sempre inappuntabili.

Nel biureto cristallizzato si suole ammettere una molecola di acqua, corrispondente al 14,87 %. Ma in biureto preparato con metodi diversi, come pure in frazioni differenti della stessa preparazione e persino in biureto purissimo, a questo scopo ottenuto dall'etere allofanico, non ho trovato che il 12,2 al 12,3 % in campioni disseccati all'aria tra 15 e 20°. Questa quantità si è mantenuta costante; essa corrisponde a $0,8H^2O = 12,3$ %. Anche Baeyer (1) nel biureto dalla tribromacetilurea non ha trovato che l'11 % di acqua, e più tardi Lossen e Schifferdecker (2) trovarono 11,9 % di acqua di cristallizzazione in un biureto, proveniente dalla decomposizione della metinamidossima (isuretina).

Per il punto di fusione del biureto fu trovato 190° ed anche meno. Biureto purissimo, cristallizzato in lunghi aghi e disseccato a 110°, fonde a 192°,5-193° con un termometro di Geissler tutto immerso nel bagno (3).

Mi permetto di ricordare qui studj intorno all'azione dell'etere cloro carbonico sull'urea, fatti allo scopo di adoperare l'etere allofanico per la preparazione del biureto, studi che non condussero al resultato ambito (4).

Biureto potassico.

È questo il composto che si forma nel metodo testè proposto di separazione del biureto dall'acido cianurico. Si ottiene il com-

(1) Baeyer. Ann. der Chem. **130**, 154.

(2) Annalen der Chem. **166**, p. 305 (1873).

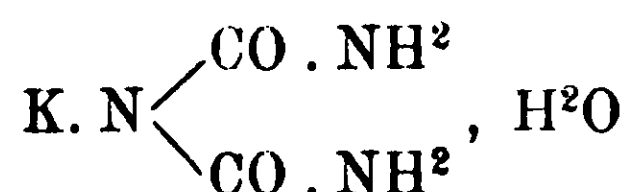
(3) Evidentemente le differenze si spiegano da differenze nella forma e lunghezza dei termometri o da correzioni insufficienti. L'etere allofanico summensionato, preparato 25 anni or sono coll'azione di acido cloridrico alcoolico sul cianato potassico e che allora mostrò il punto di fusione 191-192° adoperando un termometro lungo, fonde a 193° a termometro abbreviato e tutto immerso, e questo punto di fusione si mantiene costante anche dopo cristallizzato l'etere dall'acqua.

(4) U. Schiff, Orosi 1896.

posto puro, aggiungendo la soluzione alcoolica della quantità calcolata di potassa ad una soluzione alcoolica bollente di biureto, che si trova in vaso chiuso, per impedire che acido carbonico venga assorbito. Col raffreddamento il composto si depone o in iscagliette sottili, o in lunghi aghi splendenti, aggruppati a forma di rosette. Conviene filtrare rapidamente, lavare con poco alcool, stringere tra carta bibula e portare subito nel vuoto secco, altrimenti il preparato attira acqua ed anidride carbonica. L'acqua dissocia il composto completamente, così che la potassa poteva senz'altro essere dosata volumetricamente. In preparati differenti fu trovato:

Potassio: 24,57 e 24,48 %.
Per $C^2H^5N^3O^2$, KOH si calcola il 24,53 % K.

Potrebbesi propendere a considerare il composto costituito a seconda della formola

$$K.N\begin{cases}CO.NH^2\\CO.NH^2\end{cases}, H^2O$$

ma si noti, che non si riesce ad eliminarne acqua, scaldando a 90-100° in vasetto, chiuso da un tubetto a potassa. Il composto si decompone a questa temperatura, sviluppando ammoniaca ed abbandonando carbonato potassico. Scaldando sulla lamina di platino, accanto a carbonato si forma pure cianuro potassico, che in parte passa in cianuro platinico-potassico.

Il biureto potassico, abbastanza solubile nell'alcool caldo, si scioglie poco nella potassa alcoolica. È per questa ragione che nel metodo di separazione testè proposto conviene stare nei limiti di 6 g. di potassa per ogni 10 g. di mescolanza; altrimenti il biureto potassico si rappiglia, insieme al cianurato potassico, in una massa bianca solida, che poi richiede molto alcool per la soluzione del composto biuretico. Quest'ultimo, del resto, sopporta l'ebollizione non troppo prolungata colla potassa *alcoolica*, senza subire decomposizione notevole, ma si decompone rapidamente nel riscaldamento con la potassa *acquosa.* Scaldando la soluzione alcoolica di biureto potassico, non si genera nessun composto allofanico.

Facendo agire il biureto potassico con joduri alcoolici, con o senza alcool, a ricadere od in tubo chiuso a 100°, fu tentato di introdurre radicali alcoolici nel biureto, ma invano. Il biureto si ripristina quantitativamente e fu anzi da tali soluzioni ch'esso si ottenne in magnifici aghi sino a tre centimetri di lunghezza.

Biureto sodico.

Viene preparato come il composto precedente e si comporta come questo. I cristallini sono meno splendenti e più piccoli. Nel lavaggio conviene sempre rimovere la massa, per meglio eliminare la soda eccessiva, ciò che non sembra essere completamente riuscito in due campioni analizzati alcalimetricamente:

Fu trovato sodio:	29,48 e 28,50 per 100
$C^2H^5N^3O^2$,NaOH esige il	28 % di Na.

A. Ostrogovich ha trovato che anche l' *acetilbiureto* si combina colla potassa, colla soda ed anche coll' etilato sodico e tali composti sono intanto stati descritti (1).

Biureto mercurico.

Soluzione di nitrato mercurico aggiunta a soluzione acquosa calda di biureto, precipita una polvere cristallina bianca, insolubile noll' acqua, ma con decomposizione solubile negli acidi minerali allungati. Per il dosamento, il mercurio fu precipitato e pesato in forma di solfuro nero.

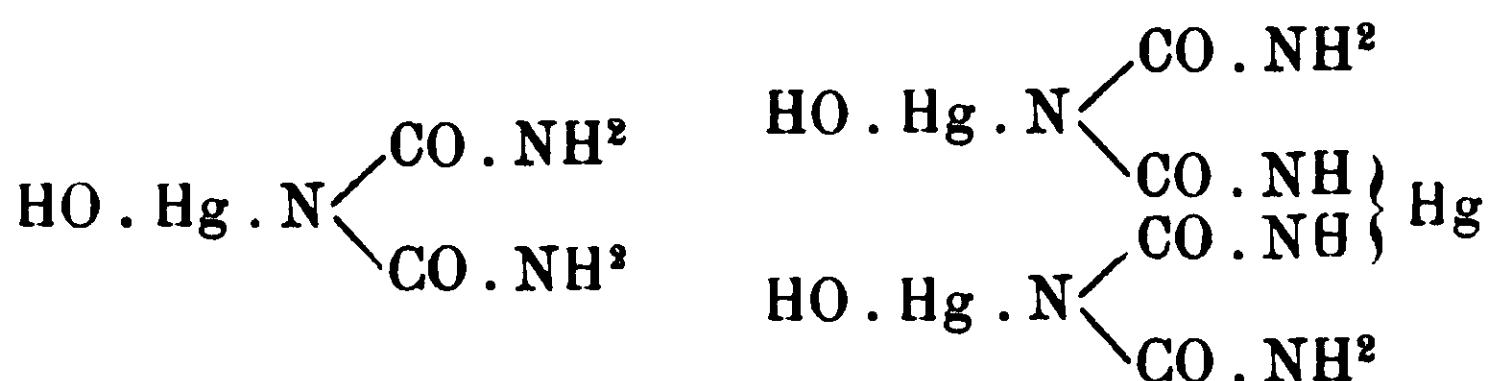
Fu trovato mercurio	il 62,9 %
$C^2H^5N^3O^2$, HgO richiede	il 62,7 %.

Neutralizzando colla potassa allungata il filtrato dal composto precedente, si depongono dei fiocchi giallastri caseosi, che non si fanno cristallini, neppure dopo lungo soggiorno nel liquido.

In due preparati fu trovato 72,85 e 71,95 % Hg. Il composto

(1) Ostrogovich, Gazz. chim. it. 1896, 2, 536.

può essere considerato come unione di due molecole del composto precedente per mezzo di un atomo di mercurio, ad esempio delle due formolo:

$$HO . Hg . N \left\langle \begin{array}{l} CO . NH^2 \\ CO . NH^2 \end{array} \right. \qquad \begin{array}{l} HO . Hg . N \left\langle \begin{array}{l} CO . NH^2 \\ CO . NH \end{array} \right. \\ HO . Hg . N \left\langle \begin{array}{l} CO . NH \\ CO . NH^2 \end{array} \right. \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} Hg$$

Quest' ultima formola richiede il 71,8 % Hg.

Biureto e sali ramici.

Biureto in polvere, aggiunto a poco per volta a soluzione acquosa calda e non troppo allungata di *solfato ramico*, vi si scioglie ed a freddo si separano aghetti di colore celeste di un composto. Rimuovendo biureto, anche a freddo, con un poco di soluzione concentrata di solfato ramico, questo viene sottratto alla soluzione per combinarsi col biureto. Dall' altra parte, l' acqua calda leva dal composto una parte del sale ramico; dalla soluzione acquosa del solfato ramico il composto cristallizza inalterato. Fu trovato:

17,25 % Cu e 26,7 % SO^4.

La formola $SCuO^4, 2\ C^2H^5N^3O^2$ esige:

17,35 % Cu e 26,3 % SO^4.

Sciogliendo il biureto in soluzione acquosa concentrata e calda di *nitrato ramico*, libero di acido nitrico, si separano a freddo grossi prismetti azzurri, che però non rappresentano un composto puro. Sembra che già la soluzione calda del nitrato agisca da ossidante sul biureto. I cristalli non possono essere inalteratamente ricristallizzati dall' acqua, siccome perdono una parte del sale ramico. Il composto puro può essere ottenuto sotto forma di polvere azzurra, quando si tratta del biureto polverizzato colla soluzione alcoolica concentrata di nitrato ramico e allontanando l' eccesso del sale ramico per mezzo di lavaggi con alcool. Il composto

disseccato nel vuoto secco, ritiene ancora 1,5 % di acqua, che se ne va a 110-120°.

Il dosamento del rame diede il	16 % Cu
CuN^2O^6, 2 $C^2H^5N^3O^2$ esige il	16,1 % Cu.

Il composto non può essere ridotto ad ossido ramico per la semplice calcinazione nel crogiuolo di platino, perchè, raggiunta una certa temperatura, il composto deflagra.

Il composto del biureto col *cloruro ramico* fu preparato come il precedente. Si presenta in forma di polvere verdastra, che è appena solubile nell'acqua e in cui fu trovato il 18,72 % Cu

$CuCl^2$, $2C^2H^5N^3O^2$ richiede il 18,63 % Cu

Il biureto si combina pure con sali ramici ad acido organico. Tutti questi composti si sciolgono nella potassa caustica allungata con colore porpora più o meno violetto.

Il dosamento a peso del rame nei composti precedenti ed in quelli ancora da descriversi, e massime la sua precipitazione allo stato di ossido, offrono qualche difficoltà. A questo scopo non basta la semplice soluzione nell'acido cloridrico. È necessario distruggere *completamente* la parte organica, scaldando coll'acqua regia in matraccio messo obbliquamente, o in bicchiere alto coperto da un vetro d'orologio, in modo che essa si trasformi completamente in anidride carbonica ed azoto e non rimanga cloruro ammonico in soluzione. Si evapora l'acido sino quasi a secchezza, si riprende con poca acqua e si precipita a caldo colla potassa. Rimanendo anche piccola quantità di biureto o di sale ammonico, essi sono causa che si sciolga un poco di ossido ramico e tale soluzione si decompone soltanto a lunga ebollizione ed incompletamente, così che in tali casi vale meglio rinunziare all'operazione.

Tutti i dosamenti del rame furono eseguiti in questo modo. Nel dosamento dell'acido solforico nel composto col solfato ramico, era oltre a ciò necessario evaporare più volte con acido cloridrico, per assicurarsi dell'eliminazione completa dell'acido nitrico.

È naturale che la cognizione di tutte queste particolarità fu raggiunta soltanto nel corso del lavoro ed a spese di una quantità di analisi insufficienti. Non c'è mezzo sicuro per indicare la completa distruzione della parte organica e la diminuzione dello

sviluppo di vapori rossi non è sempre un indizio sicuro. Tali analisi a peso richiedono perciò abbastanza tempo. Soltanto nell' esame del composto ora da descriversi, si è trovato un metodo volumetrico di analisi, la cui applicazione è da preferirsi nella maggior parte dei casi.

Biureto cupro-potassico.

G. Wiedemann aveva già descritta la soluzione color porpora, che nasce quando a biureto e poco sale ramico si aggiunge un eccesso di potassa caustica. La voce generica di *reazione biuretica* fu poi adoprata anche in quei casi, ove altri corpi azotati, nelle stesse condizioni, danno luogo a colorazioni simili. Wiedemann pure aveva già trovato che la soluzione colorata può dare una sostanza cristallina di colore rosso scuro, ma egli non riuscì ad ottenere una combinazione approssimativamente pura ed unica. La difficoltà della purificazione del composto potrà anche spiegare, che sino ad oggi, mezzo secolo dopo la scoperta, mancano tuttora dei dati intorno alla composizione della sostanza caratteristica per la reazione biuretica.

Nasce in primo luogo il quesito se il rame prenda parte alla reazione in *forma di sale ramico.* Ordinariamente si adopra un eccesso di potassa caustica, ma questo non esclude, che nella reazione non entri un sale basico, come p. e. nel reattivo di Schweitzer. Esiste una osservazione, poco conosciuta nella letteratura chimica, del fisiologo E. Bruecke (1), la quale esclude che un *sale* ramico intervenga nella reazione. Occupandosi di una reazione simile dei peptoni, Bruecke esaminò microscopicamente anche la reazione del biureto e la ottenne, aggiungendo dell'*idrato ramico*, frescamente preparato e ben lavato ad una soluzione alcalina di biureto. Egli osservò sotto il microscopio dei prismi terminati a piramide, di colore porpora, che appariva colore verde giallastro, (colore complementare?), girando i cristalli di 90° intorno al loro asse. Per mezzo del microgoniometro, Bruecke trovò di 79-80° l' angolo terminale del prisma.

Nel corso di queste ricerche, ebbi più volte l' occasione di pre-

(1) Bruecke. Monatshefte f. Chem. 4, 203 (1883).

parare il composto rosso per mezzo d'idrato ramico e potassa, libera di sali, e posso confermare, che il composto non rinchiude che questi corpi, e che acidi non vi entrano. Al contrario, esso viene subito decomposto dagli acidi anche deboli, lentamente persino dall'acido carbonico. Questo portamento è atto a spiegare alcune reazioni, alle quali servivano i composti testè descritti del biureto con sali ramici. Tali reazioni studiate quantitativamente condussero poi al metodo di analisi volumetrica, già ricordato.

Il composto rosso non può essere ottenuto puro per azione del biureto potassico sul solfato biureto-ramico. Se a questo solfato, sospeso in forma di poltiglia in pochissima acqua, si aggiunge a poco a poco del biureto potassico, allora la colorazione porpora si mostra a momenti e subito sparisce. Quando i due composti sono uniti nella proporzione data dalle formole:

$$CuSO^4 2C^2H^5N^3O^2 \ : \ 2(C^2H^5N^3O^2,KOH)$$

e se ora si aggiunge un poco più di acqua, si depone un precipitato celeste, ch'è idrato ramico puro; il filtrato non rinchiude che solfato potassico e biureto. Aggiungendo dell'altro biureto potassico ad una mescolanza fatta nella proporzione suddetta, allora l'idrato ramico va risciogliendosi, il liquido si colora di un rosso sempre più cupo e dopo avere consumate altre due molecole di biureto potassico, l'idrato ramico è completamente ridisciolto. La soluzione, evaporata nel vuoto secco, dà prima solfato potassico e biureto; il liquido da essi decantato fornisce poi i cristalli rossi, ma ben tosto si vide che in questo modo essi non si potevano preparare allo stato di purezza.

La quantità piuttosto grande di biureto libero, ricavata nello sperimento precedente, dette luogo al dubbio, se le seconde due molecole di biureto potassico, aggiunte per ridisciogliere l'idrato ramico, non agissero che per l'idrato potassico in esse contenuto. Difatti poteva essere raggiunto lo stesso resultato, se invece del biureto potassico si aggiunsero due molecole di potassa normale (1). Moltissimi saggi quantitativi, eseguiti in simile modo, condussero

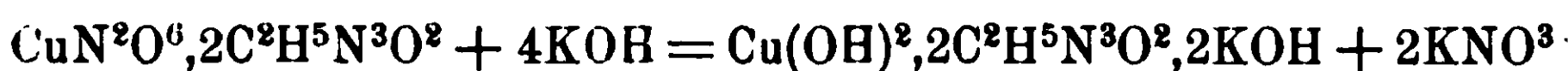
(1) In tutti i casi ove in questa memoria si parla di potassa od acido normali, vennero di fatti, e per maggiore esattezza di misura, adoperate le soluzioni al decimo.

alla fine ad esperimenti, che permisero di stabilire in un modo semplice, preciso ed elegante la composizione dei cristalli rossi. A mo' d'esempio cito qualcheduno di quei saggi quantitativi.

A g. 0,321 di nitrato biureto-ramico, sottilmente polverizzato e sospeso in poca acqua, venne aggiunta potassa normale decima. Si precipita idrato ramico ed il liquido rimane incoloro sino all'aggiunta di . . . . cc. 16,3
arrossa leggermente con altri . . . . . . „ 0,2
e consuma per ridisciogliere l'idrato ramico altri . „ 16,25

Consumo totale . . cc. 32,75

Se la decomposizione ha luogo a seconda della equazione:

$$CuN^2O^6,2C^2H^5N^3O^2 + 4KOH = Cu(OH)^2,2C^2H^5N^3O^2,2KOH + 2KNO^3$$

allora i gr. 0,321 di nitrato biureto-ramico adoprati richiederebbero in potassa. . . . . g. 0,1825
i cc. 32,75 consumati corrispondono a . . . g. 0,1834

Aggiunti alla soluzione rossa finale cc. 16,5 di HCl/10, cioè la metà del volume della potassa consumata, l'idrato ramico si separa di nuovo. Il filtrato era di nuovo incoloro e non diede reazione biuretica nè colla potassa sola, nè con sale ramico solo, ma bensì con tutte e due insieme. Questi saggi confermano anche, che il biureto è capace di combinarsi ai sali ramici, ma non all'idrato ramico, mentre che, in presenza di potassa libera, ha luogo appunto il contrario.

Altro saggio: g. 0,230 di solfato biureto-ramico consumano sino a soluzione dell'idrato ramico:

cc. 25,8 di KOH/10 corrispondente a . . . g. 0,1444

A seconda dell'equazione sopracitata si calcolano per 4KOH . . . . g. 0,1411

Il composto rosso perciò può essere preparato per azione del biureto potassico o della potassa caustica sui sali biureto-ramici, ma in questo modo preparato sarebbe troppo difficile purificarlo. Non si ottennero resultati migliori neppure adoperando soluzioni alcooliche. Per la preparazione furono trovati pratici soltanto due metodi, che conducono a soluzioni acquose concentrate, da cui il composto si separa per mezzo dell'alcool, mentre che tutti

i prodotti secondari rimangono in esso disciolti. Per questi due modi di preparazione ci vuole:

1° Biureto libero di acido cianurico, come esso viene facilmente ottenuto col metodo descritto;

2° Potassa pura di titolo conosciuto e completamente solubile nell' alcool forte;

3° Idrato ramico frescamente preparato ed ancora leggermente umido od acetato ramico normale, purificato dall' alcool ed in esso solubile senza lasciare residuo.

Una quantità pesata di biureto viene sciolta nella soluzione acquosa, molto concentrata di poco più di due molecole di potassa ed in piccolo cilindro, chiuso a tappo bene smerigliato, viene agitata coll' idrato ramico in piccolo eccesso, fintanto che questo si scioglie. La soluzione porpora non è filtrabile per carta; amianto o lana di vetro non ritengono abbastanza l' idrato ramico finamente sospeso. Perciò questo si fa deporre, si decanta mediante sifone in un alto cilindro e si aggiunge dalle 20 alle 25 volte il volume di alcool forte (95 %), contenente un poco di potassa libera.

Più da raccomandarsi è il metodo all' acetato ramico. - Si scioglie il biureto insieme a quattro molecole di potassa in poca acqua, si aggiunge la soluzione concentrata della quantità pesata (1 mol.) di acetato ramico, si decanta da un poco di un precipitato fioccoso, che difficilmente si depone, e si aggiunge, come sopra, un grande volume di alcool leggermente alcalino, nel quale rimane sciolto l' acetato potassico formatosi.—Il nitrato ed il cloruro ramico sarebbero in un certo modo da preferirsi, ma essi non possono trovare applicazione, perchè i sali potassici resultanti dalla reazione, non sono abbastanza solubili nell' alcool.

Allo scopo di ottenere cristalli più grandi si presenta facilmente l' idea, di soprametter uno strato di alcool alla soluzione acquosa, per decomporre questa lentamente per diffusione. Questo tentativo non dà buoni resultati. Si forma uno strato intermedio, che impedisce l' ulteriore diffusione. — Si possono ottenere cristalli alquanto più grossi, facendo evaporare nel vuoto in presenza di acido solforico e di potassa, ma i cristalli rimangano imbevuti di un' acqua madre oleosa di cui non si liberano facilmente e perciò la loro analisi non diede resultati soddisfacenti.

Le masse rosse caseose, dapprima precipitate dall'alcool si trasformano nel liquido medesimo e dopo più giorni in masse cristalline. Qualche volta si ottengono fasci di magnifici aghi lunghi di color cremisino, altre volte (specie col primo metodo) aggregati di scagliette un poco più pallide. Si rinnuova più volte l'alcool, si raccoglie rapidamente su imbuto di porcellana a succhiamento, si lava con poco alcool e si asciuga nel vuoto secco.

Il composto secco, esposto all'aria, attira acqua ed anidride carbonica e piglia una tinta azzurrastra in seguito a separazione d'idrato ramico. Scaldato il composto si altera rapidamente, il colore si fa sudicio e si avverte un principio di riduzione dell'idrato ramico. Il composto è insolubile nell'alcool, solubilissimo nell'acqua. La soluzione è fortemente alcalina e distrugge la carta come le soluzioni cuprammoniche. L'idrogeno solforato precipita subito solfuro ramico. Piccole quantità di glucosio riducono a ossido rameoso, subito a caldo, lentamente anche a temperatura ordinaria. Acidi anche molto allungati decompongono il composto, scolorando la soluzione, formando sali potassici, precipitando idrato ramico, il quale, come è stato già osservato, si ridiscioglie completamente se si continua ad aggiungere dell'acido.

Le soluzioni più concentrate di biureto cupropotassico sciolgono un poco d'idrato ramico. Neil'analisi dei primi prodotti della precipitazione coli'alcool si ottennero difatti delle quantità di rame, da cui non si riuscì a calcolare formole ammissibili. Precipitando come solfuro e pesando come Cu^2S contenente CuO si ebbe . . . . 18,7 e 18,9 % Cu

L'analisi volumetrica diede il . . . . 18,3 % Cu

I resultati raggiunti coi due metodi si avvicinano, visto che il metodo ponderale adoprato conduce di solito a valori un po' troppo alti.

Il primo prodotto della precipitazione viene completamente disseccato nel vuoto e poi ridisciolto in poca acqua. Si deposita allora l'idrato ramico sciolto in eccesso e la soluzione decantata, precipitata coli'alcool alcalino, dà ora un preparato più puro, il quale, per essere insufficientemente lavato, può rinchiudere un poco di potassa in eccesso.

In quasi tutte le analisi eseguite più tardi furono adoprati gli acidi titolati al decimo; l'acido cloridrico dà resultati un poco

migliori che non l'acido solforico. Non si può aggiungere nessun rivelatore al liquido, essendo esso precipitato dall'idrato ramico. Ma vista la ben conosciuta sensibilità della reazione biuretica (1), essa medesima servì da indicatore, facendo peraltro sempre la controprova per mezzo della carta al tornasole. Mi sembra conveniente di dare qui i singoli valori raggiunti nelle analisi volumetriche:

1°. Preparato ottenuto por mezzo dell'acetato ramico:

I. g. 0,166 consumano per la neutralizzazione:

cc. 8,8 di HCl/10 corrispondente a g. 0,0343 K.

poi per sciogliere l'idrato ramico:

cc. 8,5 di HCl/10 corrispondente a g. 0,0269 Cu

II. g. 0,141 consumano per la neutralizzazione:

cc. 7,5 di HCl/10 corrispondente a g. 0,0292 K.

poi per sciogliere l'idrato ramico:

cc. 6.95 di HCl/10 corrispondente a g. 0,0220 Cu

2°. Preparato ottenuto per mezzo dell'idrato ramico e due volte ricristallizzato:

IV. g. 0,1743 sino a neutralizzazione:

cc. 8,6 di HCl/10 corrispondente a g. 0,0335 K.

III. g. 0,1708 consumano per la neutralizzazione:

cc. 8,2 di HCl/10 corrispondente a g. 0,0320 K.

e per sciogliere l'idrato ramico:

cc. 8,4 di HCl/10 corrispondente a g. 0,0266 Cu

(1) Un cristallino di urea, non più grande di una testa di spillo, sovrafuso per qualche momento a fiamma diretta, dà forse il 10 % in biureto. Sciolto il residuo in pochissima acqua, aggiunta una traccia di solfato ramico e poi potassa caustica, si avrà una reazione biuretica molto visibile.

e per sciogliere l' ossido:

cc. 8,8 di HCl/10 corrispondente a g. 0,0278 Cu

Da questi dati si calcola in valori centesimali:

	I.	II.	III.	IV.	media	calcolato A.	calcolato B.
K	20,66	20,70	18,73	19,22	19,83	18,75	19,60
Cu	16,20	15,60	15,57	15,95	15,83	15,24	16,07

Il calcolo A si riferisce alla formola:

$$CuH^2O^2,\ 2KOH,\ 2C^2H^5N^3O^2$$

quello B all' altra formola:

$$CuO,\ 2KOH,\ 2C^2H^5N^3O^2.$$

Nei preparati I e II il lavaggio, quanto alla potassa, non era sufficiente. Sperimenti di riprova in cui quantità pesate di solfato ramico furono precipitate per mezzo di potassa decima, per poi ridisciogliere l' idrato ramico per mezzo di acido titolato, mostrano che ci vuole un piccolo eccesso di quest' ultimo. Si troverebbe perciò un piccolo eccesso di rame. Se nondimeno in tre analisi non fu raggiunta la quantità di rame calcolato per la formola B, con CuO, mi sembra che si debba dare la preferenza alla formola A con CuH^2O^2, per quanto la quantità di potassio sia stata trovata un poco in eccesso, probabilmente per difetto di lavaggio. Fu tentato di determinare anche la quantità di acqua, appartenente all' idrato ramico, ma questi tentativi non diedero resultato alcuno, vista la proprietà del composto di scomporsi facilmente a caldo. Il fatto che il composto *non* può essere preparato coll' ossido ramico anidro frescamente preparato, è pure un argomento importante per la formola A con CuH^2O^2, la quale è anche per altre ragioni la più verosimile.

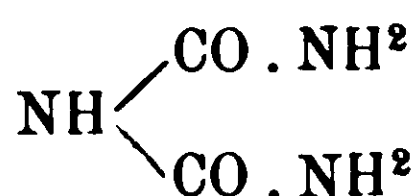
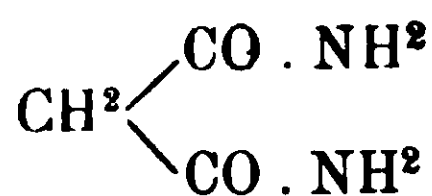
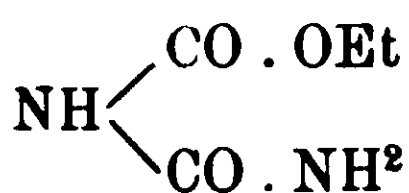
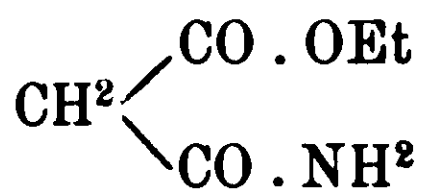
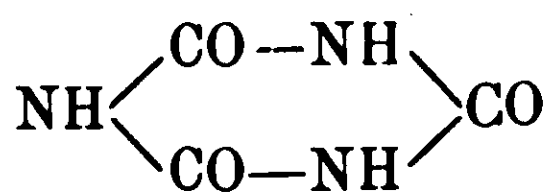
Il quesito intorno alla costituzione del composto rosso si riferisce alla posizione degli atomi dei due metalli ed al modo come essi riuniscono le due molecole di biureto. In composti del tipo del biureto $NH(CO.NH^2)^2$ si propende in sulle prime di ammettere il metallo sostituito nel gruppo NH, che si trova tra i due

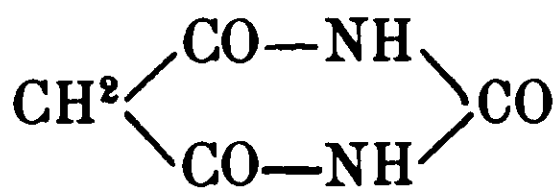
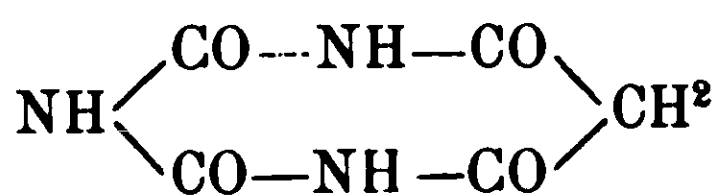
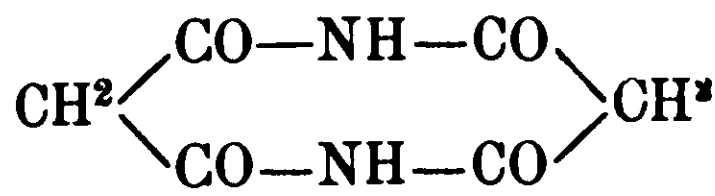
carbonili. Questo ha luogo spesse volte per simili composti dell'argento e del mercurio, ma non sempre nei composti ramici. Questi ultimi, anche se la molecola rinchiude dei carbossili, mostrano alle volte piuttosto il carattere di composti cuprammonici, così p. e. nei composti ramici di molti aminoacidi alifatici. Il biureto cupropotassico sembra essere piuttosto un composto di simile genere, rinchiudendo l'idrato ramico legato ai gruppi amidici NH^2.

Per mezzo di un confronto, che a priori non era punto promettente, il quesito non soltanto potè essere deciso, ma tutta la ricerca si allargò e si approfondì in diversi indirizzi. In molte serie di composti (più spesso in ciclici) analoghi, la sola differenza sta in ciò, che N o NH negli uni si trovano sostituiti da CH o CH^2 negli altri, senza che questo cambi il carattere generale del composto. Ricerche fondate su di una tale sostituzione ed in un indirizzo simile erano appunto incamminate nel mio laboratorio. In questo modo si presentava il confronto tra i seguenti composti:

$$NH\left\langle\begin{array}{l}CO.NH^2\\CO.NH^2\end{array}\right. \qquad CH^2\left\langle\begin{array}{l}CO.NH^2\\CO.NH^2\end{array}\right.$$

biureto — malonamide

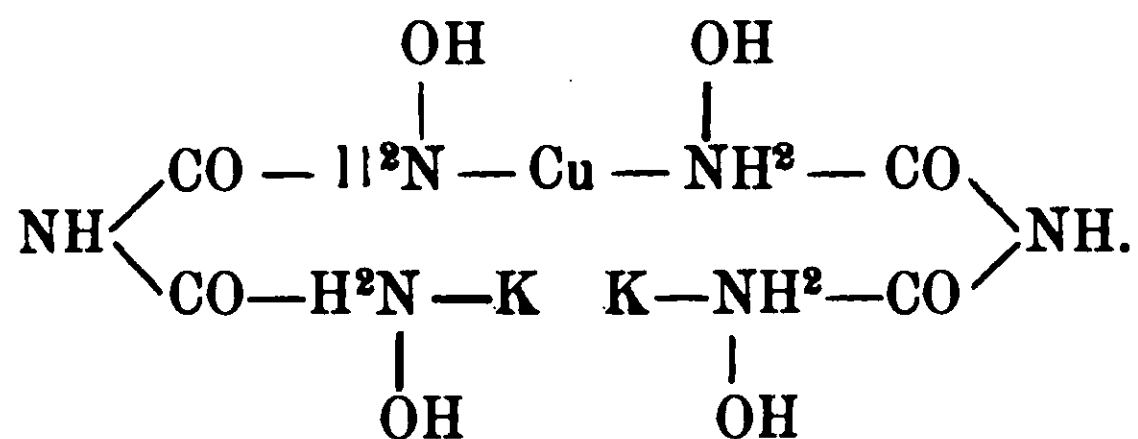
$$NH\left\langle\begin{array}{l}CO.OEt\\CO.NH^2\end{array}\right. \qquad CH^2\left\langle\begin{array}{l}CO.OEt\\CO.NH^2\end{array}\right.$$

etere allofanico — etere amidomalonico

$$NH\left\langle\begin{array}{l}CO-NH\\CO-NH\end{array}\right\rangle CO \qquad CH^2\left\langle\begin{array}{l}CO-NH\\CO-NH\end{array}\right\rangle CO$$

acido cianurico — acido barbiturico

$$NH\left\langle\begin{array}{l}CO-NH-CO\\CO-NH-CO\end{array}\right\rangle CH^2 \qquad CH^2\left\langle\begin{array}{l}CO-NH-CO\\CO-NH-CO\end{array}\right\rangle CH^2$$

malonilobiureto — malonimide

e tra altri composti simili.

Tale confronto condusse in primo luogo al resultato insperato, che la malonamide, aggiunta di poco sale ramico e potassa, dà una intensa reazione biuretica, quasi come il biureto medesimo.

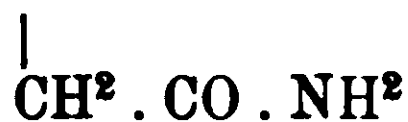
Le condizioni nelle quali in tale reazione la potassa agisce sulla malonamide non sono neppure da lontano confrontabili con quelle in cui si forma p. e. l' etere sodiomalonico e non si può in nessun modo supporre, che, per fare nascere la colorazione biuretica, gli idrati metallici entrino nel gruppo CH^2 della malonamide. Non è neppure ammissibile che essi entrino nei due gruppi CO e perciò altro posto non rimane, che i due gruppi NH^2, facendosi pentavalente l' azoto. Il composto cupropotassico corrispondente è una specie d' idrato di cuprammonio e lo stesso si deve ammettere per il relativo composto del biureto. Questa discussione conduce perciò per il biureto cupropotassico alla formola di costituzione:

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & & OH & & OH & & \\
 & & | & & | & & \\
 & CO - & H^2N & - Cu - & NH^2 & - CO & \\
NH\langle & & & & & & \rangle NH. \\
 & CO - & H^2N - K & & K - NH^2 & - CO & \\
 & & | & & | & & \\
 & & OH & & OH & &
\end{array}
$$

Per chi volesse ritenere l'argomentazione precedente valida per la sola malonamide, ma, per via del gruppo NH nel biureto, credesse di non poterla applicare a questo, ammettendo forse altri legami nel suo composto cupropotassico, si può fare valere un altro argomento a fortiori. Scoperta la reazione biuretica per la malonamide, era naturale di provarla pure con le amidi omologhe ed in primo luogo col primo termine della serie, l'ossamide ed anche per questa fu trovata la reazione biuretica [1]. Ora essendo nell'ossamide i due gruppi carbamidici ($CO . NH^2$) legati fra di loro direttamente, si arriva alla conclusione legittima, che anche nelle reazioni corrispondenti della malonamide e del biureto essa si riferisca ai gruppi ($CO . NH^2$), senza che vi partecipino i gruppi CH^2 e NH, che in quest'ultime amidi concatenano le due carboamidi.

[1] Più tardi, studiando la letteratura di un altro concetto, ho trovato che la colorazione biuretica dell'ossamide era già stata osservata da O. Loew (Journ. pr. Ch. (II) 21, 184). La descrive per incidenza in una memoria, ove facilmente non la si cercherebbe. Essa era per altro una osservazione staccata, che non si trovò in nessuna soluzione con un concetto più largo e perciò si spiega che allora non trovò la considerazione, che essa si merita. Confr. Berichte 29, 1865.

La natura della reazione biuretica.

Nelle due serie di compoeti testè confrontati entrano anche i due seguenti:

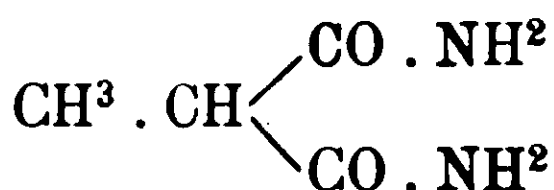
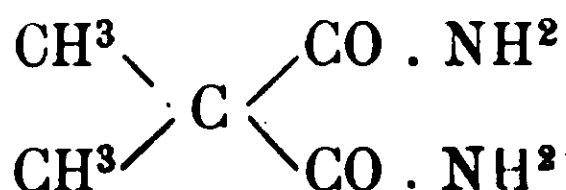
$$\begin{array}{l} CH^2 . CO . NH^2 \\ | \\ CH^2 . CO . NH^2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} NH . CO . NH^2 \\ | \\ NH . CO . NH^2 \end{array}$$

Succinamide. Idrazodicarbamide.

Scoperta la reazione biuretica per l'ossamide e per la malonamide, essa poteva essere aspettata anche per il terzo termine della serie, la succinamide; più ancora per il biureto dell'idrazina di costituzione analoga e poi anche per la

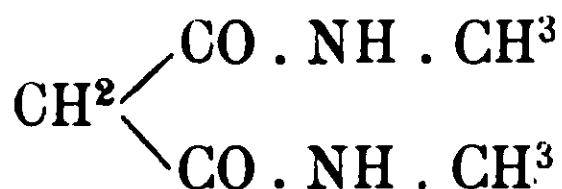
Succinildiureide
$$\begin{array}{l} CH^2 . CO . NH . CO . NH^2 \\ | \\ CH^2 . CO . NH . CO . NH^2 \end{array}$$

che si presenta come un termine di passaggio, riunendo quasi i primi due composti.

Ma reca sorpresa che questi tre composti non diano *alcuna* reazione biuretica e tale portamento fa specie tanto maggiormente, in quanto che si ha una forte reazione coll' isomero della succinamide e col suo omologo:

$$CH^3 . CH \begin{array}{l} \diagup CO . NH^2 \\ \diagdown CO . NH^2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{array} C \begin{array}{l} \diagup CO . NH^2 \\ \diagdown CO . NH^2 \end{array}$$

Isosuccinamide Dimetilmalonamide

mentre che la reazione fa di nuovo difetto coll'isomero di quest'ultima, la

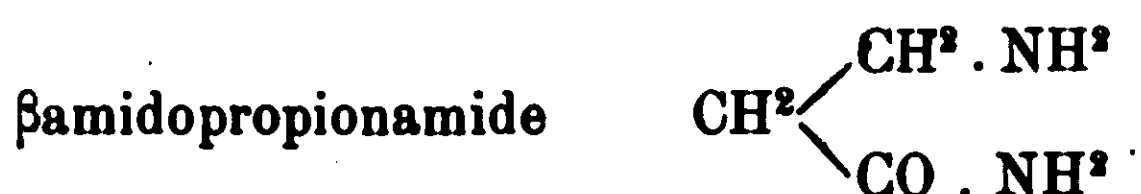
Malonildimetilamide
$$CH^2 \begin{array}{l} \diagup CO . NH . CH^3 \\ \diagdown CO . NH . CH^3 \end{array}$$

Furono esaminate anche molte altre poliureidi, in primo luogo la

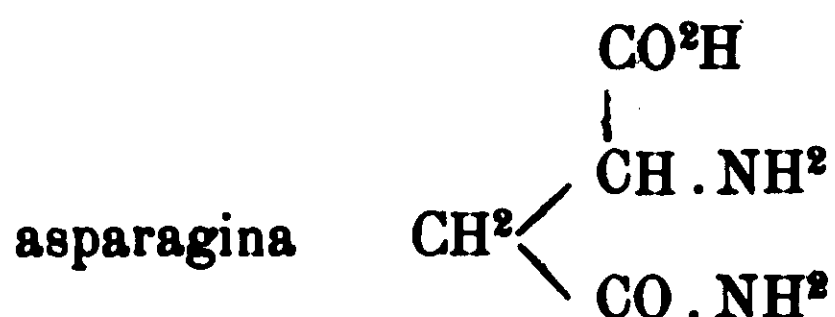
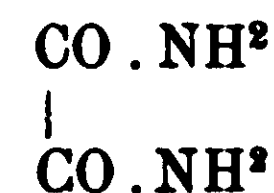
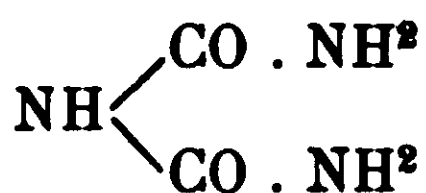
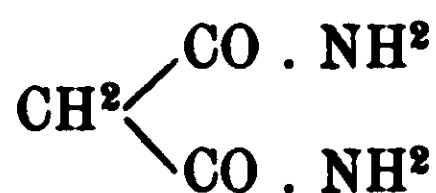
Carbonildiureide $CO(NH . CO . NH^2)^2$,

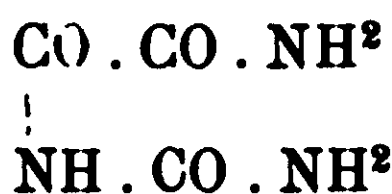
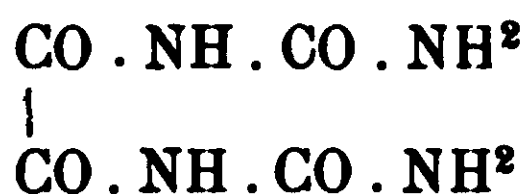
diureidi derivanti dalle fenilendiamine e dalle toluilendiamine (anche colle due NH^2 in posizione orto); poliureidi in cui anche più di due molecole di urea si trovano concatenate per mezzo di residui aldeidici bivalenti; acido urico, guanina e molti loro derivati, in cui si trova un residuo dell'urea (acido parabanico, barbiturico) od anche parecchi, ovvero composti di questo genere, in cui più gruppi carbimidici (CO . NH) si trovano legati in catena chiusa, poi creatina e corpi analoghi ecc. Ma con *nessuno* di tutti questi composti si ebbe reazione biuretica.

Le osservazioni precedentemente citate si riferiscono soltanto a diamidi ed ai loro derivati. Se i composti che nascono nella reazione biuretica sono dei derivati alcalini d' idrati di cuprammoni, allora non sarebbe escluso, che alla loro formazione potessero contribuire anche le *monamidi*, come p. es. nei sali ramici di colore azzurro cupo provenienti da parecchi aminoacidi alifatici. Furono perciò in questo riguardo esaminate molte monamidi di differenti serie. Si può anche qui fare a meno di entrare in particolarità e questo tanto di più, che tutte le prove condussero al medesimo resultato, che cioè le monamidi non sono capaci di dare la reazione biuretiea.

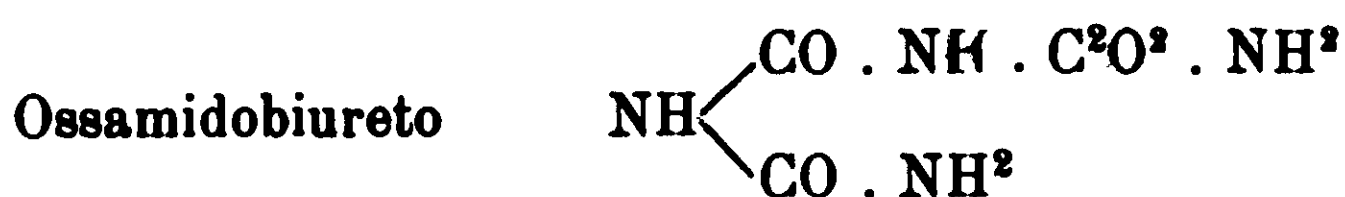
Per essere capace della reazione biuretica, la molecola del composto deve rinchiudere *almeno due* gruppi $—CO . NH^2$, $—CS . NH^2$, $—C\langle{}^{NH}_{NH^2}$, in parte anche $—CH^2 . NH^2$ in catena aperta, non in forma di composti ciclici, e questi gruppi possono, od anche no, essere fra di loro uniti per mezzo di un solo atomo di carbonio o di azoto. La reazione biuretica non si ha più, se a tale riunione serve più di un atomo di questi elementi. Non è necessario che nei due gruppi $—C\langle{}^{}_{NH^2}$ le due valenze del carbonio siano saturate nel medesimo modo. Così si ha la reazione p. e. col tiobiureto $NH\langle{}^{CO . NH^2}_{CS . NH^2}$; essa sarebbe da aspettarsi anche per la

βamidopropionamide $CH^2\left\langle\begin{array}{l}CH^2 . NH^2\\ CO . NH^2\end{array}\right.$

e questo tanto di più, in quanto si ha la reazione col suo derivato carbossilato, la

asparagina $CH^2\left\langle\begin{array}{l}CO^2H\\ \mid\\ CH . NH^2\\ CO . NH^2\end{array}\right.$

Come forme tipiche per tutti quei composti che sono capaci della reazione biuretica, si presentano perciò i tre composti:

$\begin{array}{l}CO . NH^2\\ \mid\\ CO . NH^2\end{array}$	$NH\left\langle\begin{array}{l}CO . NH^2\\ CO . NH^2\end{array}\right.$	$CH^2\left\langle\begin{array}{l}CO . NH^2\\ CO . NH^2\end{array}\right.$
Ossamide	biureto	malonamide

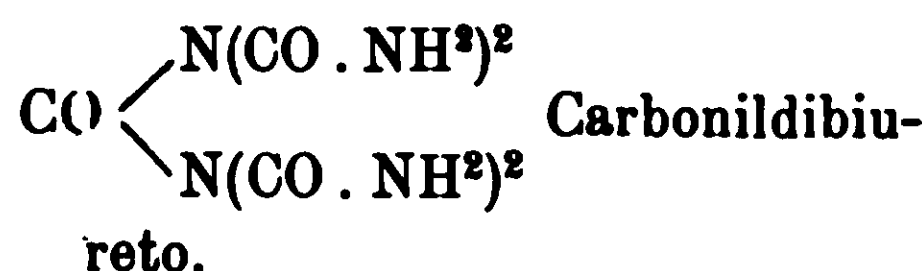
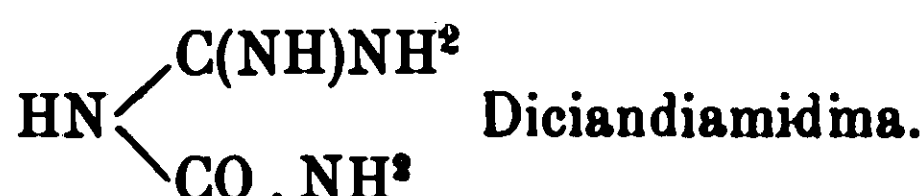
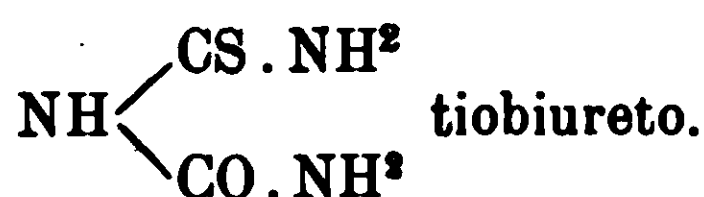
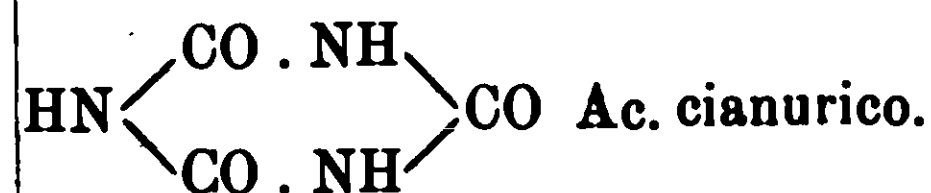
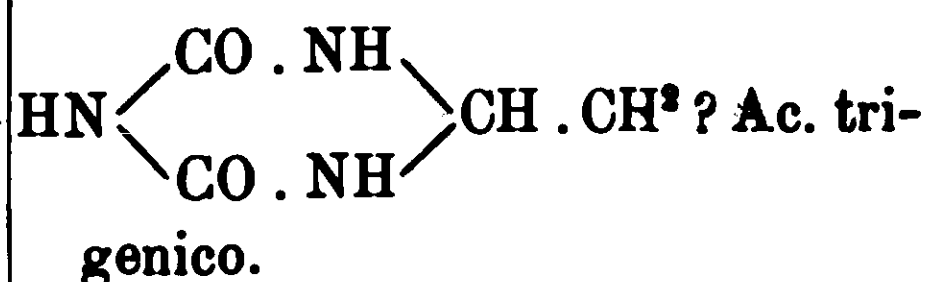
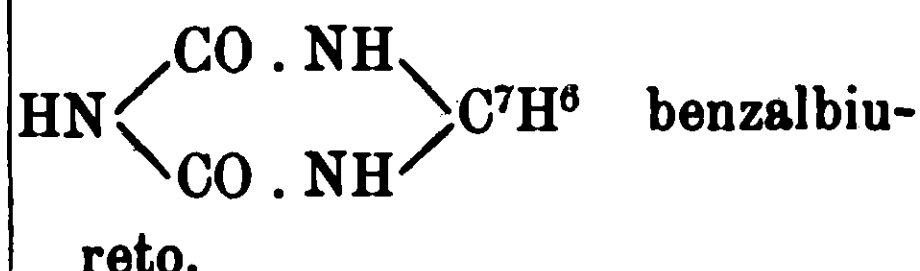
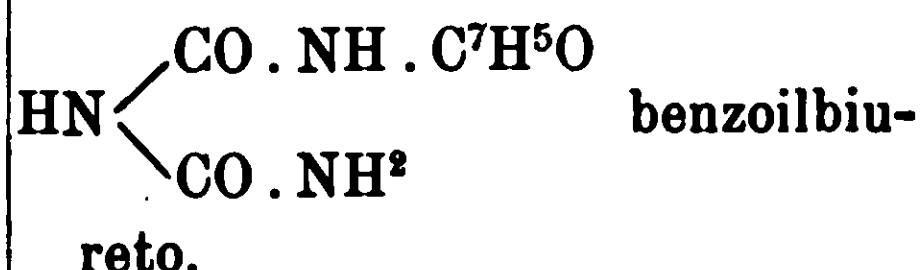
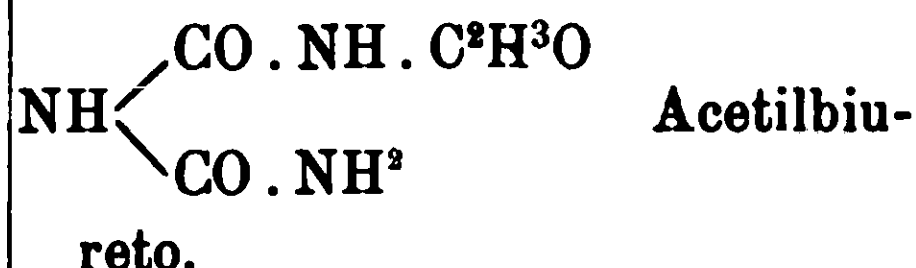
In una nota preventiva stampata nei Berichte (29, 301, 1896), aveva citato anche una quarta forma, la riunione cioè dei due gruppi —(CO . NH²) per mezzo di un imidocarbonile —(CO . NH) o per parecchi. Tale condizione si riferì più particolarmente ai due composti:

$\begin{array}{l}CO . CO . NH^2\\ \mid\\ NH . CO . NH^2\end{array}$	$\begin{array}{l}CO . NH . CO . NH^2\\ \mid\\ CO . NH . CO . NH^2\end{array}$
Ossaluramide	Ossalildiureide

ma se quest'ultimo composto, a seconda della formola data da Grimaux viene considerato come

Ossamidobiureto $NH\left\langle\begin{array}{l}CO . NH . C^2O^2 . NH^2\\ CO . NH^2\end{array}\right.$

allora questi due composti si subordinano al tipo dell'ossamide e

questa quarta condizione non ha più ragione di essere ammessa.

Trovate in queste tre forme le condizioni richieste per rendere un composto capace della reazione biuretica, doveva essere esaminato, sino a qual punto si manifesti ancora la reazione nei prodotti di sostituzione provenienti da quelle tre forme medesime. Nei seguenti quadri si trovano raccolti una quantità di esempi:

1) Derivati del biureto.

2) Derivati della malonamide.

Reazione biuretica:	*Nessuna reazione:*
$Br^2C{=}(CO.NH^2)^2$ bibrommalonamide.	$CH^2\left<\begin{matrix}CO.NH.C^6H^5\\CO.NH^2\end{matrix}\right.$ Fenilmalonamide.
$\left.\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\right>C{=}(CO.NH^2)^2$ tartronamide.	$CH^2(CO.NH.C^6H^5)^2$ Difenilmalonamide.
$OC{=}(CO.NH^2)^2$ mesossalamide.	$CH^2\left<\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right>CO$ Ac. barbiturico.
$\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right>C{=}(CO.NH^2)^2$ Isosuccinamide.	$CH^2\left<\begin{matrix}CO.NH.C^6H^4.CO^2H\\CO.NH^2\end{matrix}\right.$ Benzammalonamide.
$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right>C{=}(CO.NH^2)^2$ Dimetilmalonamide.	$CH^2\left<\begin{matrix}CO.NH.CH^3\\CO.NH.CH^3\end{matrix}\right.$ Malonildimetilamide.
$CH^2\left<\begin{matrix}CO.NH^2\\CH.NH^2\\\vert\\CO^2H\end{matrix}\right.$ Asparagina.	$CH\left<\begin{matrix}NH^2\\\vert\\C.....\\C.....\\\vert\\NH^2\end{matrix}\right.$ Metadiamine della serie benzenica.
Acidi poliaspartici.	$C^6H^4\left<\begin{matrix}NH^2\\CO.NH^2\end{matrix}\right.$ metaamidobenzamide.
Composto di Curtius dall' etere aminoacetico.	$C^6H^4(CO.NH^2)^2$ Ftalildiamide.

3) Derivati della ossamide.

(¹) A. F. Holleman (Rec. trav. Pays-Bas 15, 148) preferisce di considerare l'idrossilossamide (Schiff e Monsacchi, Gazz. chim., 1895 (2) 447) come stereoisomerico dell'ossalenamidoesima $CO^2H . C\begin{smallmatrix}/\!\!/NOH \\ \backslash NH^2\end{smallmatrix}$. Trattando questi due corpi con soluzione potassica di carbonato ramico, egli non ottenne altro che un precipitato fioccoso. Senza dubbio la soluzione ramica adoprata è stata troppo concentrata. Con soluzione molto allungata, come essa s'impiega per la reazione biuretica, e quindi coli' aggiunta di potassa, si ha un colore rosse cipolla, che si mantiene anche aggiungendo un eccesso di potassa. Tale reazione del resto non contribuisce che poco al quesito della costituzioue di questi composti. Ho trovato che anche qualche amidossima si colora in violetto, quando viene trattata con poco solfato ramico e poi con potassa caustica, cosi p. e. l' amidossima fenilglicelica $C^6H^5 . CH(OH) . C\begin{smallmatrix}/\!\!/NOH \\ \backslash NH^2\end{smallmatrix}$. Soltanto in questo caso sparisce la colorazione coll'aggiunta di quantità maggiere di potassa. Colla amidossima benzoica $C^6H^5 . C\begin{smallmatrix}/\!\!/NOH \\ \backslash NH^2\end{smallmatrix}$ (benzenilamidossima) si ha soltanto un precipitato fioccoso di colore verde grigiastro, senza la colorazione violetta della soluzione.

$C^2O^2 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot C^6H^4 \cdot CO^2H \ (1,3) \\ NH^2 \end{array} \right.$

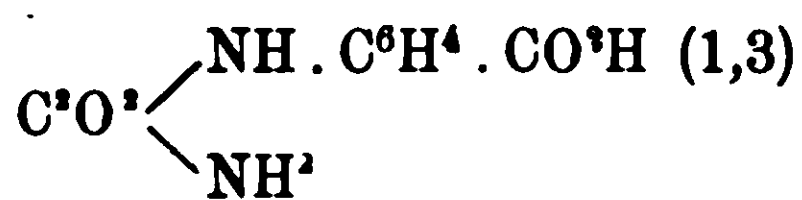
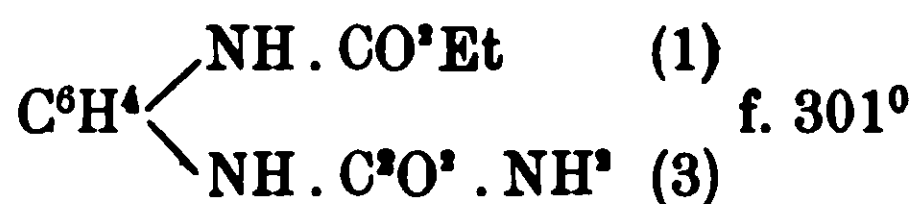
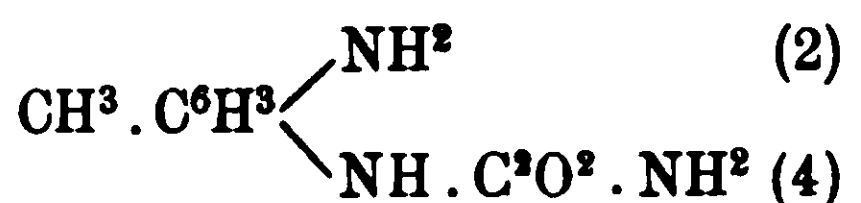
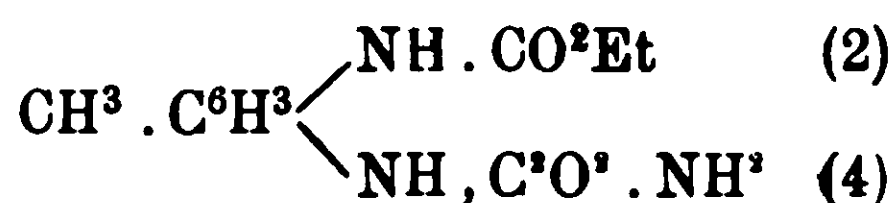
Benzamossamide.

$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot CO^2Et \quad (1) \\ NH \cdot C^2O^2 \cdot NH^2 \ (3) \end{array} \right.$ f. 301°

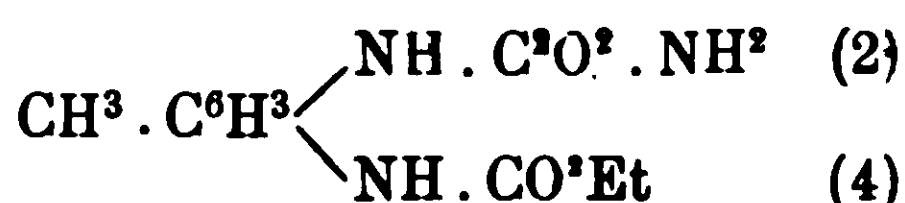
Uretanofeniloesamide.

$CH^3 \cdot C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} NH^2 \quad (2) \\ NH \cdot C^2O^2 \cdot NH^2 \ (4) \end{array} \right.$

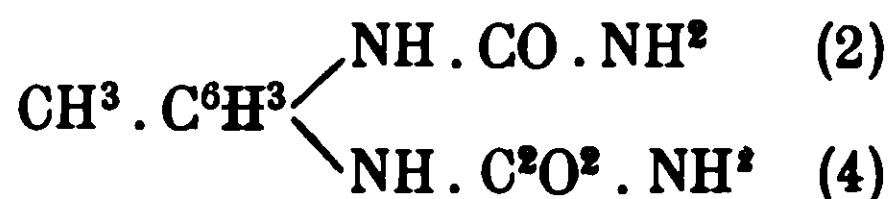
f. 203° Amidotolilossamide.

$CH^3 \cdot C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot CO^2Et \quad (2) \\ NH , C^2O^2 \cdot NH^2 \ (4) \end{array} \right.$

f. 209° Uretanotolilossamide.

Reaz. debole; i pezzi si arossano.

$CH^3 \cdot C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot C^2O^2 \cdot NH^2 \ (2) \\ NH \cdot CO^2Et \quad (4) \end{array} \right.$

f. 223° Ossamidotoliluretano.

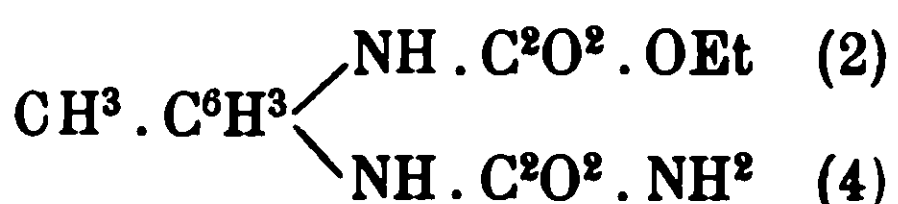
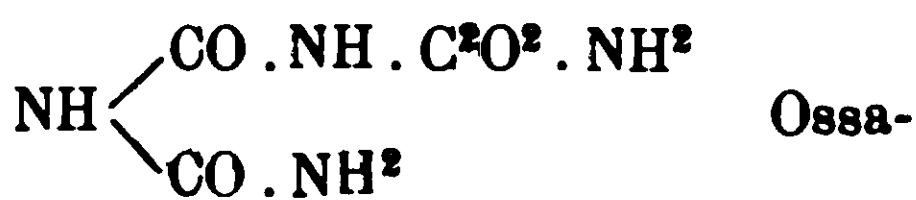
Come l'isomerico precedente, ma si colora più lentamente.

$CH^3 \cdot C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot CO \cdot NH^2 \quad (2) \\ NH \cdot C^2O^2 \cdot NH^2 \ (4) \end{array} \right.$

f. 239° Uramidotolilossamide.

$CH^3 \cdot C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot C^2O^2 \cdot OEt \ (2) \\ NH \cdot C^2O^2 \cdot NH^2 \ (4) \end{array} \right.$

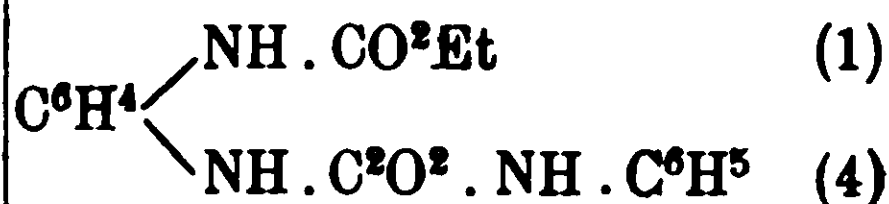
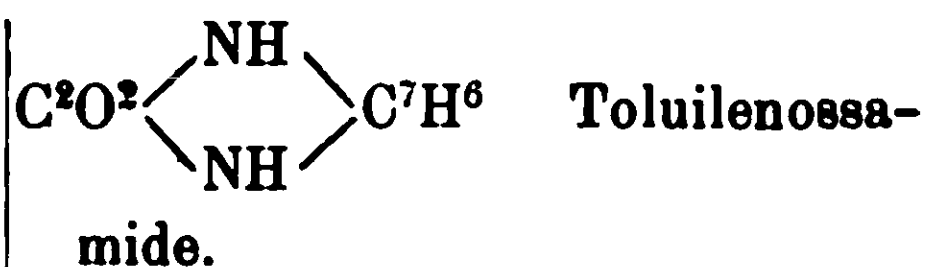
f. 210° Ossametanotolilossamide.

$NH \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot NH \cdot C^2O^2 \cdot NH^2 \\ CO \cdot NH^2 \end{array} \right.$ Ossamidobiureto.

$CH^3 \cdot C^6H^3(NH \cdot C^2O^2 \cdot NH^2)^2$ (2,4)

Toluilendiossamide.

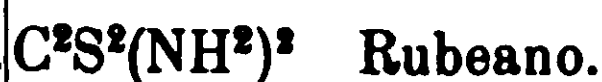
Si colora in rosso arancione.

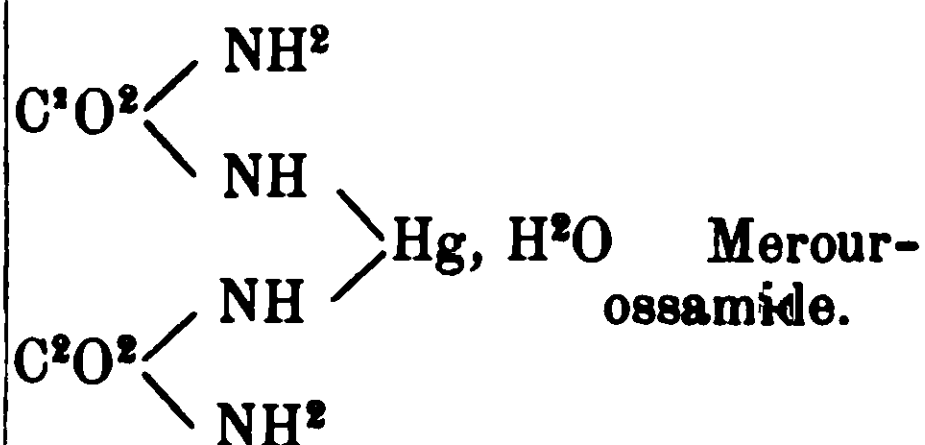
$C^2O^2 \left\langle \begin{array}{l} NH \\ NH \end{array} \right\rangle C^7H^6$ Toluilenossamide.

$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot CO^2Et \quad (1) \\ NH \cdot C^2O^2 \cdot NH \cdot C^6H^5 \ (4) \end{array} \right.$

f. 351° Uretanofenilossanilide.

$CH^3 \cdot C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} NH^2 \quad (2) \\ NH.C^2O^2.NH.C^6H^5 \ (4) \end{array} \right.$

f. 185° Amidotolilossanilide.

$C^2S^2(NH^2)^2$ Rubeano.

Formasi subito solfuro ramico.

$C^2O^2 \left\langle \begin{array}{l} NH^2 \\ NH \end{array} \right. \rangle Hg, H^2O \ \left. \begin{array}{l} NH \\ NH^2 \end{array} \right\rangle C^2O^2$ Mercurossamide.

(*apparente* eccezione).

Un certo numero delle ossamidi più complicate si trovava a mia disposizione da ricerche già in precedenza pubblicate e più particolarmente: Acidi benzamossalici, Gazz. chim., 14, 226 (1884); Acidi amido-ed uretano tolilossamici (con A. Vanni), Gazz. chim., 21, 409 (1891); Uramidi, uretani ed ossametani delle fenilendiamine (con A. Ostrogovich), Gazz. chim., 27, 441 (1897); Idrossilossamide (con U. Monsacchi), Gazz. chim., 25, 447; Benzalbiureto e composti affini, Orosi, 1895.

Per migliore distinzione ho aggiunto il punto di fusione.

Altre amidi furono preparate a questo scopo dietro metodi conosciuti e tra esse anche qualcheduna sino ad ora non descritta. Per evitare interruzioni nella presente esposizione, non entro nelle osservazioni che si riferiscono a queste amidi e preferisco di raccogliere questi appunti in una nota particolare. Riteage che i quadri precedenti bastino per tirare alcune conclusioni generali.

Senza tornare dell'altro su ciò, che nei gruppi $—C\begin{smallmatrix}\not\,\\ NH^2\end{smallmatrix}$ due valenze del carbonio possono essere in vario modo saturate, senza che questo influisca sulla reazione biuretica e che lo stesso sembra verificarsi rispetto l'idrogeno del gruppo CH^2 della malonamide, i quadri precedenti conducono, quanto ai due gruppi NH^2, ai seguenti resultati generali:

1) Se nelle tre forme tipiche due atomi d'idrogeno nelle due NH^2 vengono sostituiti in modo simmetrico o asimmetrico:

NHR'	NH^2	NR''	$\left.\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\} R''$
NHR'	NR'^2	NH^2	

allora il composto non dà più la reazione biuretica.

2) Nella malonamide basta a questo già la sostituzione di un solo atomo d'idrogeno.

3) Lo stesso è probabile per il biureto, ma non è paranco del tutto sicuro, siccome due casi osservati si riferiscono all'entrata di radicali acidi e per il fenilobiureto la formola $C^6H^5 . N=$

$= (CO . NH^2)^2$ è quella più probabile, ma non è con sicurezza dimostrata [1].

4) Nell'ossamide la sostituzione di un solo atomo d'idrogeno non toglie la reazione biuretica, ma influisce sull'intensità e sulla forma in cui essa si manifesta (sola colorazione del composto solido), a seconda della solubilità del composto formato. Se perciò in composti più complicati si trova un residuo ossamidico finale $-(NH . C^2O^2 . NH^2)$, allora essi sono capaci della reazione.

Queste conclusioni si riferiscono ai derivati delle tre forme tipiche. Non è per altro inverosimile, che composti dei tipi $S\langle\begin{smallmatrix}CO . NH^2\\ CO . NH^2\end{smallmatrix}$ e $-P\langle\begin{smallmatrix}CO . NH^2\\ CO . NH^2\end{smallmatrix}$ ed altri analoghi si prestino alla reazione biuretica. Rimasero senza resultato dei tentativi di preparare tali composti, partendo dalla formamide. Intendo provare se il cloruro di amidocarbonile $Cl . CO . NH_2$ conduce forse a migliori resultati.

Composti nicheliobiuretici.

Nel tentativo di sostituire il rame dei composti cuprobiuretici con altro metallo pesante fu trovato, che il biureto si combina bensì coi sali di altri metalli (p. e. coi solfati di Co, Ni, Zn, Cd), ma quasi tutti questi composti vengono facilmente decomposti dalla potassa e si separa il relativo idrossido, se esso non è solubile nella potassa.

Soltanto i sali nicheliobiuretici si comportano intieramente come i cuprobiuretici. Essi vengono ottenuti direttamente, triturando il biureto con soluzioni acquose tiepide ed alquanto concentrate dei sali di nichelio. Formansi delle polvere micro-cristalline di colore verde pallido, che si compongono parzialmente per mezzo dell'acqua calda e che sono anche meno solubili nelle soluzioni di sali

[1] Si conoscono due difenilbiureti di costituzione conosciuta ed il quesito poteva essere risolto, se il fenilbiureto, sotto l'aziene dell'anilina si trasformasse in uno di questi due difenilbiureti. Ma il fenilbiureto, trattato coll'anilina già al di setto del punto d'ebollizione di questa, si scinde in difenilurea ed urea, che poi in parte soggiace all'ulteriore azione dell'anilina.

nichelici, che non lo sono i composti biuretoramici in quelle dei sali ramici.

Nell'analisi del solfato biureto-nichelico il solfato nichelico fu pesato direttamente. Scaldando più volte il composto bagnato di acido solforico, si portò finalmente sino a peso costante, mantenendo il fondo del crogiuolo di platino al rosso incipiente.

Fu trovato $NiSo^4$	43,2 °/$_0$
$NiSO^4$, $2\,C^2H^5N^3O^2$ esige $NiSO^4$	43,9 °/$_0$.

Nello stesso modo fu analizzato anche il cloruro biureto-nichelico, calcolando poi la quantità di cloruro da quella pesata di solfato.

Fu trovato $NiCl^2$	38,6 °/$_0$
$NiCl^2$, $2\,C^2H^5N^3O^2$ esige $NiCl^2$	38,7 °/$_0$

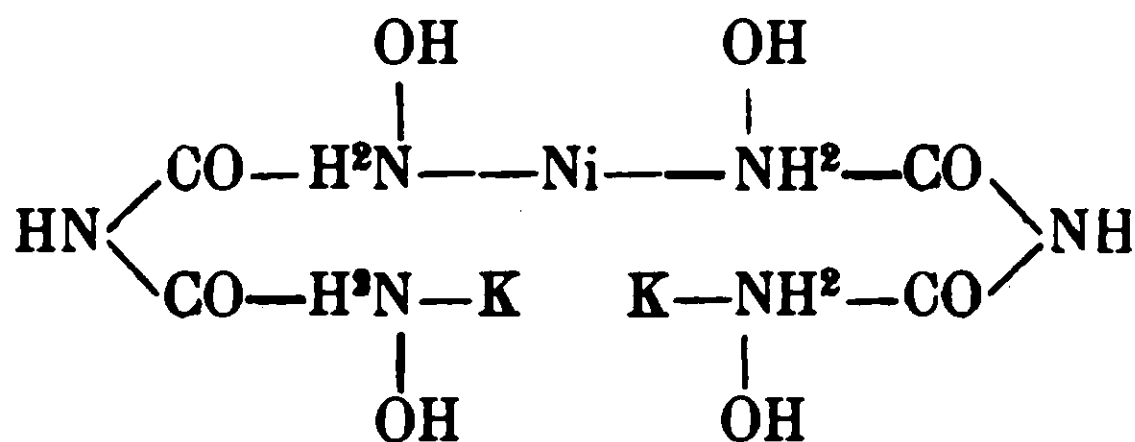
Si formano anche composti del biureto col nitrato e coll'acetato di nichelio, cho non furono analizzati.

In tutti i casi in cui i composti organici testè citati, trattati con sale ramico e potassa, danno dei composti rossi o violetti, i sali nichelici conducono a composti gialli od arancioni. Il biureto nicheliopotassico fu preparato per mezzo dell'acetato di nichelio, sciogliendolo insieme a biureto e potassa pura in pochissima acqua e precipitando poi con molto alcool forte. Il precipitato si trasforma sotto il liquido in una polvere di colore giallo di cromo, che sotto il microscopio si presenta in iscagliette. Anche in questo caso il primo precipitato rinchiude un piccolo eccesso d'idrato nichelico e si purifica sciogliendo di nuovo nell'acqua e precipitando coll'alcool.

A scopo di analisi, la sostanza organica fu distrutta per mezzo di acqua regia. Dopo evaporato quasi sino a secco, il residuo fu ripreso con acqua ed il nichelio, precipitato come idrossido, fu pesato in forma di ossido.

Fu trovato in un primo precipato	15,37 °/$_0$ Ni.
Dopo due purificazioni	14,38 °/$_0$ Ni
$Ni(OH)^2$, 2 KOH, $2\,C^2H^5N^3O^2$ esige	14,36 °/$_0$ Ni.

A quest'ultima formola corrisponde la formola di costituzione:

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & & OH & & OH & & \\
 & & | & & | & & \\
 & \diagup CO- & H^2N & -\!\!-Ni-\!\!- & NH^2 & -CO\diagdown & \\
HN & & & & & & NH \\
 & \diagdown CO- & H^3N-K & & K-NH^2 & -CO\diagup & \\
 & & | & & | & & \\
 & & OH & & OH & &
\end{array}
$$

La soluzione acquosa gialla di biureto nichelio-potassico è fortemente alcalina e non può essere filtrata per carta, poichè la trasforma in una massa gonfia gelatinosa, però senza scioglierla. È bene noto, che Schlossberger già quarant'anni fa (1858) ha trovato, che le soluzioni nicheliammoniche si comportano in molti casi come le cuprammoniche (reattivo di Schweitzer).

L'ossamide e la malonamide ed i loro derivati, trattati con sali nichelici e potassa, danno pure delle soluzioni gialle o colorazioni gialle dei composti solidi, meno solubili. D'altronde la formazione dei relativi composti nichelici non può in eguale misura servire da reattivo, quanto quella dei relativi composti ramici. Anche quando il composto solido è colorato distintamente in giallo, la colorazione della soluzione spesse volte non è abbastanza intensa ed in questo riguardo la reazione biuretica del nichelio non sostiene il confronto con quella del rame. La colorazione arancione più intensa fu trovata colle sostanze albuminoidi.

L'analogia tra nichelio e rame si pronunzia pure nei composti dei derivati alchilici del diimidobiureto (biguanide), preparati da Emich (1) e da Smolka e Friedreich (2), composti che del resto non rinchiudono alcali. I relativi composti ramici violetti sono di composizione analoga a quella dei composti nichelici gialli. Anche la diciandiamidina (Imidobiureto) mi diede col solfato nichelico un composto, che cristallizza in iscagliette splendenti, colore citrino.

Reazione biuretica degli albuminoidi.

È generalmente nota la colorazione violetta intensa che l'albumina sciolta o coagulata dà con poco solfato ramico ed un eccesso

(1) Emich. Monatshefte f. Chem. 1883, p. 395.

(2) Smolka e Friedreich l. c. 1889, p. 86.

di potassa. Più in alto è stato osservato che i sali di nichelio dànno in tale condizione una forte colorazione arancione. Questo portamento dell'albumina era sempre conosciuta come la sua reazione *biuretica* e molti propendevano all'ammissione, che l'albumina debba rinchiudere dei gruppi biuretici. Quest'ammisaione, secondo ciò ch'è stato esposto in questa memoria, non è più del tutto giustificata, siccome abbiamo visto, che la reazione può anche essere dovuta a derivati ossamidici o malonamidici. Più che non la decomposizione artificiale per mezzo di reattivi, c'insegnano i prodotti di trasformazione che prendono nascimento nell'organismo, che aggruppamenti di quest'ultimo genere potrebbero benissimo trovarsi preformati nelle albumine. Ma comunque sia, questi gruppi devono corrispondere alle condizioni, studiate in questa memoria, cioè devono trovarvisi *almeno* due gruppi amidati, capaci della reazione biuretica. Nacque perciò l'idea della parziale disamidazione dell'albumina, per vedere se per mezzo di essa si possa fare sparire la reazione biuretica. Il tentativo ebbe pieno successo.

Albumina di siero o di uovo, aggiunta di poco nitrito sodico, che a poco per volta viene decomposto per mezzo di acido acetico allungato a 50-60°, dà luogo a forte sviluppo di azoto. Si separa una sostanza amorfa, giallastra, insolubile nell'acqua, per la quale ho proposto il nome di *desamidoalbumina* [1]. Essa non dà più nessuna, o una molto debole reazione biuretica, a seconda della buona riuscita della operazione, e non rinchiude che il 14,6 al 14,8 %

[1] U. Schiff, Berichte chem. ges. **29**, 1354.

Un preparato disseccato noi vuoto secco, perdeva ancora il 2,1 % di acqua a 125° e rinchiudeva il 0,32 % di cenere. Analizzato completamente e calcolato per sostanza secca a 125° e libera di cenere, dava:

		Valori trov. per albumina.
Carbonio	53,95	53 —54,5
Idrogeno	7,90	7,1— 7,6
Azoto	14,69	15,7—16,4
Zolfo	1,51	1,5— 1,8

Viste le forti differenze nelle analisi di albumina che si trovano nella letteratura, questo confronto dimostra soltanto la diminuzione dell'azoto. — La sostanza è abbastanza igroscopica ed attira acqua già durante la pesata, così che l'idrogeno trovato dovrà forse essere ridotto a circa 7,5 %.

di azoto dei 16 $^0/_0$ all' incirca dell' albumina secca. La desamido-albumina, non troppo fortemente disseccata e gonfiata oell' acido cloridrico molto diluito, si presta ancora alla digestione. Nasce un peptone, solubile nell'alcool allungato, che con sale ramico e potassa dà una colorazione gialla, ma non più il colore roseo, caratteristico per il peptone normale.

Che l' azoto eliminato per disamidazione, sia azoto di gruppi amidici NH^2, trova appoggio nel portamento dell'albumina con la potassa. Se quest'ultima, in istato piuttosto concentrato agisce a bollore, allora, come si sa, si sviluppa moltissima ammoniaca. Se invece si adopra potassa allungata, (circa 5 $^0/_0$) lo sviluppo d'ammoniaca indebolisce dopo qualche tempo e allora si trova pure assai indebolita, ma non del tutto sparita, la reazione biuretica.

Riguardo alla costituzione delle albumine, assai poco di chimicamente attendibile ci è sino ad ora conosciuto e perciò non sappiamo, a quale aggruppamento appartengano le amidi, che danno la reazione biuretica. Tra i prodotti della trasformazione dell' albumina nell'organismo, l'*asparagina* è sino ad ora l' unico che dà la reazione biuretica. Nel corso di questa memoria tale reazione è stata spiegata per mezzo del tipo malonamidico dell'asparagina. Non è senza interesse di esaminare a questo riguardo certi prodotti di sostituzione dell'asparagina.

Nei prodotti della decomposizione artificiale delle albumine per mezzo degli acidi e degli alcali caustici, s'è trovata una quantità relativamente grande di *acido aspartico.* Ora quest' acido non dà nessuna reazione biuretica; ma E. Grimaux (1) ha trovata tale reazione per certe anidridi poliaspartiche, preparate da E. Schaal (2), scaldando del cloridrato d'asparagina per lungo tempo a circa 200° in una corrente d'anidride carbonica. Nulla è noto intorno alla costituzioue di questi corpi. Persino sono stati emessi dei dubbi intorno alla individualità di questi composti, considerati anche come prodotti di una decomposizione troppo inoltrata dell'asparagina. Ma avuto riguardo ai resultati della ricerca esposti in quel che precede, non era senza interesse di esaminare, se tra la reazione biuretica e la costituzione chimica di quei corpi, possa essere sco-

(1) Grimaux, Bull. soc. chim. **38**, 69 (1882).
(2) E. Schaal, Annalen der Chem. 157, **26** (1871).

perta una qualche connessione. Tale ricerca è già terminata nella sua parte principale. Essa insegna un modo facile e sicuro per ottenere quei composti anidridici, assicura la loro individualità per mezzo del passaggio nei corrispondenti acidi poliaspartici ed in alcuni altri loro derivati, stabilisce la costituzione chimica di tutti questi corpi e trova in questa costituzione medesima una soddisfacente spiegazione per il loro comportamento, massime per quello di prestarsi alla reazione biuretica. Una relazione intorno a questa ricerca, sarà fra poco pubblicata.

Terminando porgo i miei ringraziamenti ai Signori G. Marzichi e Dott. F. Ferrari, i quali nel corso di questo lavoro hanno voluto prestarmi il prezioso loro ajuto.

Firenze. Istituto di Studi Superiori.

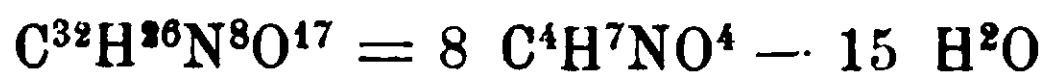
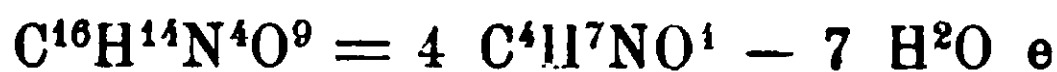
Intorno a composti poliaspartici.

Contributo alla Chimica fisiologica;

di UGO SCHIFF.

(Giunta il 25 ottobre 1897).

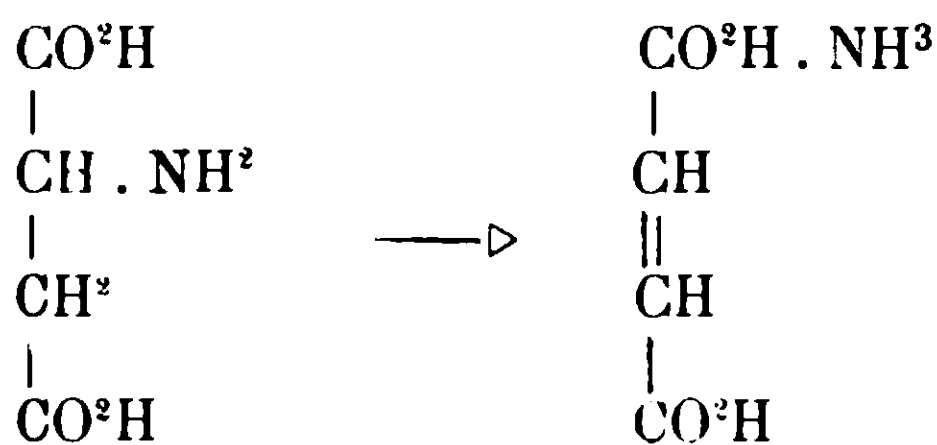
Il cloridrato di asparagina, scaldato durante parecchi giorni a circa 200° in una corrente di anidride carbonica passa, secondo E. Schaal, (1) in due composti

$$C^{16}H^{14}N^4O^9 = 4\ C^4H^7NO^4 - 7\ H^2O \text{ e}$$
$$C^{32}H^{26}N^8O^{17} = 8\ C^4H^7NO^4 - 15\ H^2O$$

ch'egli riconobbe essere delle anidridi dell'acido aspartico. Sino ad oggi nulla è conosciuto intorno alla costituzione di questi composti.

La loro preparazione, dietro le prescrizioni di Schaal, è lunga e ci vuole molta precauzione per ottenere preparati incolori. Questi

(1) Schaal, Ann. der Chem. 157, 26 (1871).

composti invece vengono ottenuti facilmente, senza particolare precauzione e con rendimento quantitativo, scaldando l'acido aspartico ben secco, in un bagno d'olio o di acido solforico, per circa 20 ore a 190-200°. Al di sopra dei 200° la massa comincia ad ingiallire. Il rendimento in prodotto greggio è del 75 per cento dell'acido aspartico.

Alla fine dell'operazione la parte superiore delle pareti interne del vaso, come pure il termometro, si trovano rivestiti di una piccola quantità di sostanza, cristallizzata in aghetti incolori concentricamente aggruppati. Essi si sciolgono molto facilmente nell'acqua. La soluzione ha reazione acida e sviluppa ammoniaca già a freddo, se vi si aggiunge potassa allungata. La soluzione acquosa concentrata, aggiunta di acido cloridrico, depone dopo poche ore piccoli cristalli bianchi di un acido, molto solubile nell'acqua bollente, sublimabile senza fusione e capace di combinarsi direttamente col bromo. La quantità raccolta non è stata sufficiente per l'analisi, ma le proprietà del sublimato originale sono quelle del fumarato monoammonico, al quale fu trovato rassomigliante anche nel confronto diretto. Nel sovrascaldamento dell'acido aspartico quel sale poteva essersi formato in seguito a trasposizione atomica di una piccola quantità dell'acido medesimo:

Il prodotto greggio fatto bollire due volte con sempre la decupla quantità di acqua, cede a questa la tetranidride C^{16}, mentre che rimane indisciolta la ottanidride C^{32}. Col raffreddamento del liquido, filtrato bollente, si depone l'anidride C^{16} in forma di una polvere bianca sottilissima e nell'evaporazione se ne ottiene un'altra piccola quantità. Il liquido fortemente concentrato rinchiude ancora due altri corpi non ritrovati dallo Schaal. Ad una certa concentrazione cristallizzano aggregati sferici bianchi di

Acido tetraspartico: $C^{16}H^{22}N^4O^{13} = 4\ C^4H^7NO^4 - 3\ H^2O$

Le acque madri giallastre, separate alla tromba filtrante ed evaporate sino a sciroppo, danno ancora un poco di acido tetraspartico, accanto a poco

Acido ottaspartico: $C^{32}H^{42}N^8O^{25} = 8\ C^4H^7NO^4 - 7\ H^2O$

il quale ultimo del resto non può in questo modo essere ottenuto in istato di purezza.

Quanto alle due anidridi, per le quali propongo i nomi di *ottaspartide* e *tetraspartide*, posso pienamente confermare i dati di Schaal intorno a composizione e proprietà loro, così anche particolarmente, che l'ottaspartide C^{32}, disseccata all'aria, rinchiude ancora 12 H^2O, che se ne vanno a 110-120^0 ed in parte già nel vuoto secco; poi, che una prolungata ebollizione cogli alcali caustici sdoppia le anidridi in acido aspartico inattivo. Ho osservato lo stesso sdoppiamento per mezzo dell'acido cloridrico. Le anidridi non si combinano cogli acidi; in esse sono completamente sparite le funzioni acide e basiche dell'acido aminosuccinico.

Le due anidridi si sciolgono facilmente in soluzioni anche molto allungate di alcali caustici o di ammoniaca e da queste soluzioni esse non possono più essere separate per mezzo degli acidi. Le soluzioni rinchiudono i sali alcalini molto solubili degli acidi poliaspartici.

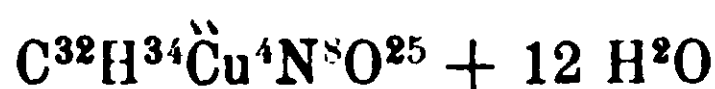
Acido ottaspartico.

Nella determinazione della capacità di saturazione per mezzo della potassa normale decima e della fenolftaleina una molecola di ottasparide esige 8 mol. di KOH. Il sale *ottopotassico* $C^{32}H^{34}K^8N^8O^{25}+$ aq, precipitato dalla soluzione acquosa concentrata per mezzo dell'alcool, si depone in sulle prime in forma di un olio, che poi si rappiglia nel contatto con alcool più volte rinnovato. Se prima di aggiungere alcool si scalda coll'acido acetico, allora il sale precipitato, più volte rilavato con alcool tiepido e liberato dall'acetato potassico, consiste essenzialmente di composto *monopotassico* $C^{32}H^{41}KN^8O^{25}$. L'acido libero non può essere preparato in questo modo.

La ottaspartide, più volte evaporata con poca ammoniaca ac-

quosa, dà un sale ammonico giallo, il cui tenore in azoto corrisponde al sale ottammonico $C^{32}H^{34}(NH^4)^8N^8O^{25}$. L'ottaspartide ben secca e dolcemente scaldata assorbe anche l'ammoniaca secca o la ritira dalla sua soluzione nell'alcool assoluto. In questo modo dovrebbe prendere nascimento una vera *Ottasparagina*. Formasi una sostanza appena giallastra, solubilissima nell'acqua, che sino ad ora non si è ottenuta in forma adatta all'analisi.

Aggiungendo una soluzione allungata di solfato ramico a quella dell'ottaspartato ottopotassico, il liquido si riempie di fiocchi cristallini azzurri, i quali, disseccati all'aria e completamente analizzati, conducono alla composizione

$$C^{32}H^{34}\ddot{C}u^4N^8O^{25} + 12\ H^2O$$

Scaldato sino a 110^0 perde le 12 H^2O.

La ottaspartide, sciolta nella più piccola quantità di ammoniaca acquosa e liberata dall'eccesso di questa nel vuoto sopra acido solforico, dà col nitrato argentico un precipitato polverulento bianco, che poco si colora all'aria. Disseccato a 100^0 rinchiude il 33,2 $^0/_0$ di argento. I. Guareschi (1) nel tentativo di ottenere sali delle poliaspartidi di Schaal, aveva analizzato pure un composto con 33,8 $^0/_0$ di argento. Evidentemente si tratta qui di un sale tetrargentico $C^{32}H^{30}Ag^4N^8O^2$, (calc. 33,4 $^0/_0$ Ag), rinchiudente ancora quattro gruppi anidridici non salificabili (ved. in seguito). Di fatti, quando questo sale argentico si tratta di nuovo coll'ammoniaca, aggiungendo anche un poco di nitrato argentico e precipitando quindi per mezzo dell'acido acetico, si giunge ad un sale fioccoso, che imbrunisce all'aria ed il quale, disseccato nel vuoto secco, diede il 39,5 $^0/_0$ Ag. Per un sale esargentico la quantità calcolata sarebbe del 41 $^0/_0$ Ag; vi era senza dubbio frammescolato ancora del sale meno ricco in argento. Già la preparazione del sale ottammonico insegna, che per mezzo dell'ammoniaca le poliaspartidi si trasformano soltanto a poco a poco in poliaspartati ammonici.

Il sale tetraramico, sospeso nell'acqua e decomposto per mezzo dell'idrogeno solforato, conduce ad una soluzione molto acida, che

(1) Guareschi, Gazz. chim. it., 1876, 390.

abbandona coll'evaporazione una massa vetrosa giallastra, perfettamente trasparente, insolubile nell'alcool forte. Sino ad ora l'acido ottaspartico non potè essere ottenuto in altra forma. Ma questo acido dà di bel nuovo i sali potassico e ramico e, scaldato a 200°, passa quantitativamente in ottaspartide. Quest'ultima, bollita coll'acqua, vista la sua poca solubilità in essa, non passa che lentissimamente in acido ottaspartico. Si scioglie più rapidamente in tubo chiuso a 130°, ma in questo caso formasi molto acido aspartico inattivo.

In soluzioni acquose di nitriti alcalini l'ottaspartide si scioglie a dolce calore, e l'acido ottaspartico già a freddo, com ampio sviluppo di azoto. Dovrebbe qui finalmente prendere nascimento un *acido polimalico*. Anche questa reazione rimane ad essere studiata in modo più particolareggiato.

Ottaspartofenilidrazide.

Ottaspartide sciolta a poco per volta e con continua agitazione in eccesso di fenilidrazina scaldata a 150-160°, conduce ad un liquido rosso sciropposo, senza sviluppo nè di ammoniaca, nè di vapore d'acqua. Estraendo coll'alcool rimane una polvere cristallina gialla, in esso poco solubile a freddo. Non vi è molto solubile neanche a bollore, ma si depone allora di colore un poco più chiaro, facendosi poi di nuovo più scura all'aria. L'analisi dimostra trattarsi di una combinazione diretta tra una mol. di ottaspartide con 8 mol. di fenilidrazina:

$$C^{80}H^{90}N^{24}O^{17} = C^{32}H^{26}N^{8}O^{17} + 8\,NH(NH^{2})C^{6}H^{5}.$$

Scaldato in tubicino, il composto imbrunisce verso 190° e si decompone, con soltanto parziale fusione, a 200-205°. Bagnato con potassa caustica si colora in rosso ed in parte si scioglie con lo stesso colore. Coll'acido cloridrico non troppo allungato si colorano in rosso soltanto i pezzetti senza sciogliersi. La soluzione anche molto allungata nell'acido solforico concentrato prende colore rosso scarlatto con una traccia di acido nitrico o di vapori rossi [1]. Con potassa caustica e poco solfato ramico, si osserva

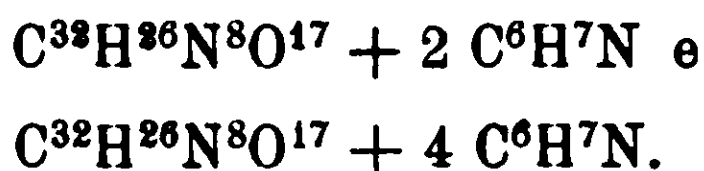
[1] Soluzioni non troppo allungate di albumina dànno colla fenilidrazina dai fiocchi gialli,

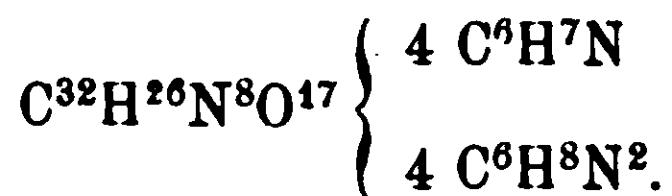
in sulle prime un leggiero colore violaceo, ma subito dopo si ha riduzione dell'ossido ramico in rameoso e si avverte odore di fenilidrazina.

La ottaspartide si scioglie in una soluzione d'*idrossilamina* nell'alcool acquoso (cloridrato d' idrossilamina e potassa); ma non si forma altro che ottaspartato d' idrossilamina, molto solubile nell'acqua.

Ottaspartanilidi.

La ottaspartide, sciolta nell' anilina bollente, si unisce direttamente pure con questa ed, a seconda della durata dell'ebollizione, si ottengono prodotti fra loro differenti. Nel primo periodo dell'azione non si sviluppa ammoniaca e si ottengono addizioni dirette tra ottaspartide ed anilina. Sono stati analizzati i composti

$$C^{32}H^{26}N^{8}O^{17} + 2\, C^{6}H^{7}N \text{ e}$$
$$C^{32}H^{26}N^{8}O^{17} + 4\, C^{6}H^{7}N.$$

In quest'ultimo composto possono essere introdotte ancora 4 mol. di fenilidrazina e si ottiene

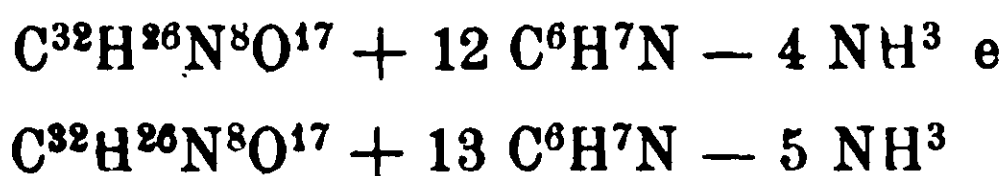
$$C^{32}H^{26}N^{8}O^{17} \begin{cases} 4\, C^{6}H^{7}N \\ 4\, C^{6}H^{8}N^{2}. \end{cases}$$

Le anilidi con meno di 8 mol. di anilina si sciolgono negli alcali a freddo e dànno nascimento ai sali dei corrispondenti acidi ottaspartanilidici, i cui sali ramici si prestano all'analisi.

Quando la soluzione dell'ottaspartide nell'anilina viene fatta bollire sino a 30 ore, si sviluppa ampiamente anche dell'ammoniaca. La soluzione imbrunisce di più in più e fornisce poi composti sempre più solubili nell' alcool a seconda della maggiore durata dell'operazione e del maggiore numero di molecole di anilina entranti

che si separano lentamente. Anch'esse si colorano in rosso cupo coll'acido cloridrico o colla potassa, ma non dànno la colorazione coll'acido nitrico. La fenilidrazide del biureto (Skinner e Ruhemann, Berichte **20**, 3372) dà anch' essa una colorazione rossa intensa, se bagnata di potassa caustica.

nel composto. La soluzione alcoolica, aggiunta di acqua, abbandona fiocchi cristallini gialli, che vengono purificati ripetendo questa operazione. Il composto analizzato era probabilmente ancora un miscuglio delle due anilidi:

$$C^{32}H^{26}N^8O^{17} + 12\ C^6H^7N - 4\ NH^3 \text{ e}$$

$$C^{32}H^{26}N^8O^{17} + 13\ C^6H^7N - 5\ NH^3$$

composti questi che molto si avvicinano nella composizione centesimale e probabilmente anche per le loro proprietà. Perciò la separazione e la purificazione è difficile e questa parte della ricerca non è peranco terminata. Nel prodotto finale dell'azione dell'anilina dovrebbero entrare 16 molecole di anilina con eliminazione di 8 mol. di ammoniaca

Tra i composti ottenuti per sintesi e di costituzione conosciuta le fenilidrazidi e le anilidi ottaspartiche saranno tra quelli di maggiore peso molecolare.

Acido tetraspartico.

La trasformazione dell'acido aspartico in poliaspartidi comincia a circa 180°. A seconda della durata del riscaldamento ed a seconda della temperatura il prodotto greggio rinchiude dai 12 ai 20 % di tetraspartide; meno a più forte e più prolungato riscaldamento. La metà all'incirca della tetraspartide si trasforma in acido tetraspartico nella ebollizione coll'acqua. La polvere finissima che si depone col raffreddamento è di difficile filtrazione, ma la tetraspartide ancora umida, scaldata anche al di sotto di 100°, si conglomera in pezzetti ed è in questa forma ch'essa meglio si raccoglie e si separa dalla ottaspartide, quasi insolubile anche nell'acqua bollente.

L'acido tetraspartico, ottenuto nell'evaporazione delle acque madri e cristallizzato da poca acqua, si presenta in aggregati mammellonari di piccoli aghetti incolori, che non si alterano all'aria, un po' meno solubili nell'acqua che l'acido ottaspartico, insolubili nell'alcool. I due acidi si comportano quasi nel medesimo modo, ma l'acido tetraspartico, rinchiudente un numero minore di carbossili,

si mostra acido più debole dell'ottaspartico. I derivati vengono preparati nel medesimo modo.

Così per sciogliere e per neutralizzare una molecola di *tetraspartide* si consumano soltanto 3 mol. di potassa e la quarta molecola richiede un breve riscaldamento; l'*acido* tetraspartico, neutralizzato a dolce calore, consuma subito 4 mol. di potassa. Il sale ramico polverulento, di coloro azzurro-verdastro, precipitato dalla soluzione del sale tetrapotassico per mezzo del solfato ramico e disseccato a 100° corrisponde alla formola $C^{16}H^{18}Cu^{2}N^{4}O^{13}$.

Partendo dalla tetraspartide, sciolta nell'ammoniaca, Schaal aveva preparato un sale argentico con 17,9 % Ag, corrispondente presso a poco a $C^{16}H^{21}AgN^{4}O^{13}$.

Guareschi, lavorando su due preparati differenti ed apparentemente nelle stesse condizioni, aveva ottenuti due sali argentici con

31,2 % e 38,1 — 38,5 % Ag.

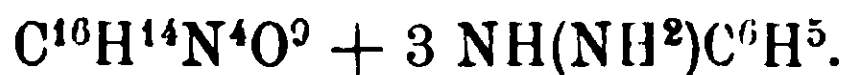
Il primo corrisponde bene a $C^{16}H^{26}Ag^{2}N^{4}O^{13}$.

Il sale più ricco d'argento sembra rinchiudere il composto $C^{16}H^{19}Ag^{3}N^{4}O^{13}$ (calc. 40,5 % Ag) forse mescolato ancora a del sale biargentico. In tutti questi casi la tetraspartide era sciolta nell'ammoniaca e quanto all'apertura dei gruppi anidridici sembrano qui manifestarsi le stesse condizioni, già menzionate per l'ottaspartide.

L'acido tetraspartico, scaldato a 190-200°, si trasforma quantitativamente in tetraspartide.

Nella *fenilidrazina* calda la tetraspartide si scioglie meno bene che non l'ottaspartide; è necessario procedere con grande precauzione ed a piccole porzioni per volta. Anche in questo caso la tetraspartide si agglomera in masse resinose, che tenacemente aderiscono alle pareti del matraccino.

La purificazione, l'aspetto e le proprietà del composto sono quasi quelle del composto ottaspartico, ma esso rinchiude i componenti soltanto nella proporzione:

$$C^{16}H^{14}N^{4}O^{9} + 3\ NH(NH^{2})C^{6}H^{5}.$$

Lo stesso composto, mescolato ancora con poco tetraspartato di

fenilidrazina, può essere ottenuto, quando la base si sciolga nella soluzione dell'acido non troppo allungata. Si evapora a 100°, si dissecca a questa temperatura e si purifica il residuo dall'alcool, in cui è più solubile dell'ottofenilidrazide ottaspartica.

La tetraspartide assorbe l'ammoniaca secca e si combina anche coll'anilina, ma sino ad ora queste reazioni non sono state studiate in modo particolareggiato.

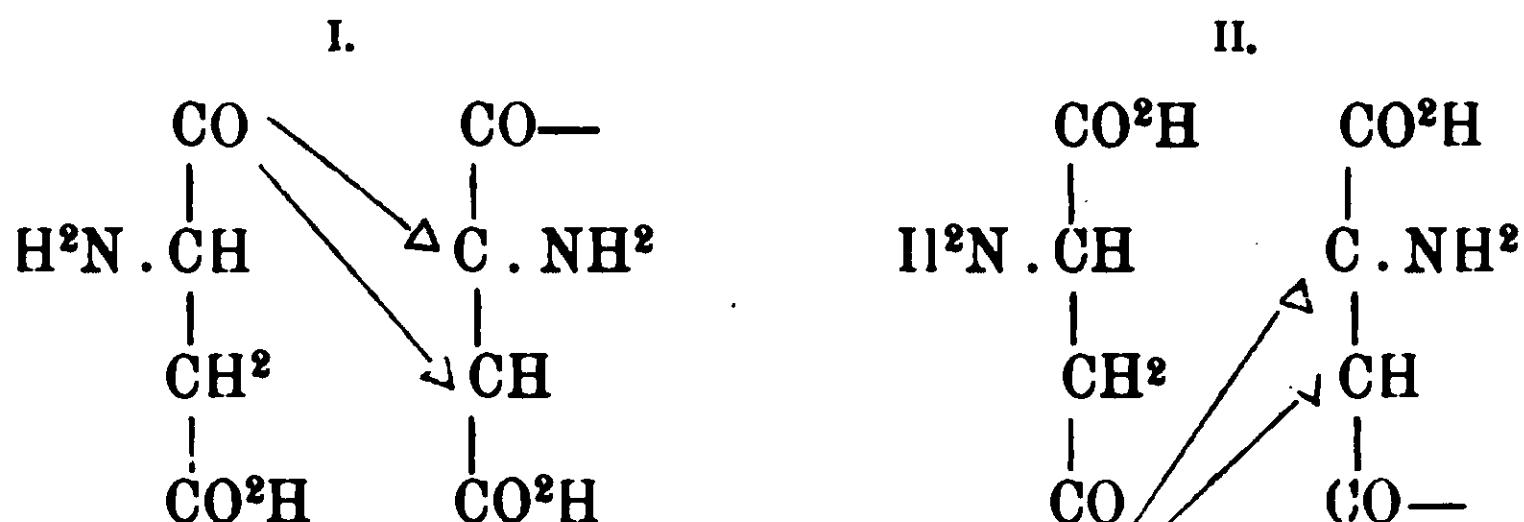
Costituzione dei composti poliaspartici.

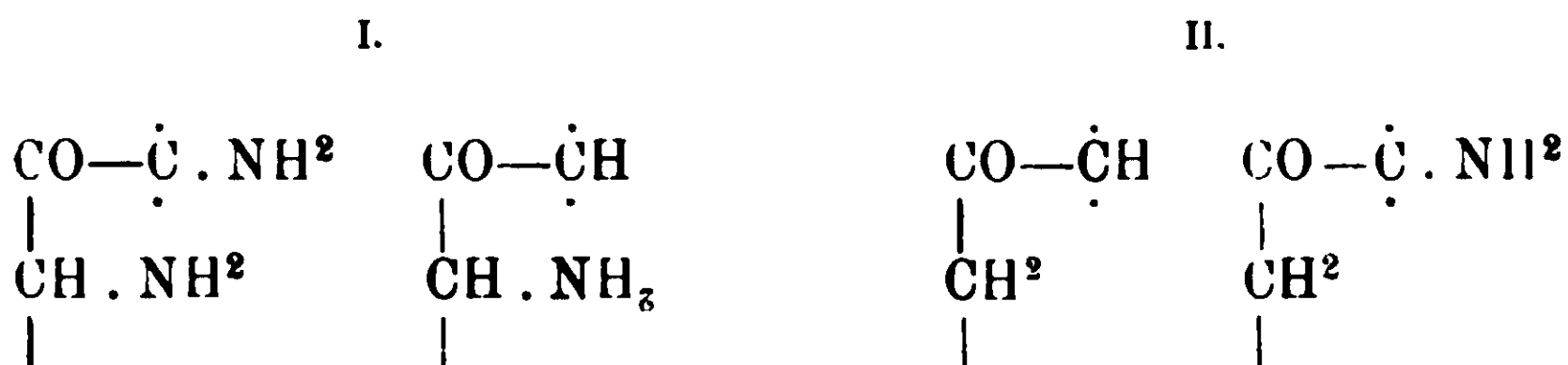
I composti qui brevemente caratterizzati saranno più tardi descritti con maggiori particolarità ed insieme ai dati analitici, quando anche la continuazione di queste ricerche permetterà di riempire le lacune alle quali più volte è stato accennato. Gli appunti dati in quel che precede saranno sufficienti per discutere sin d'ora la costituzione di questi composti abbastanza singolari.

Può essere escluso sin da principio, che negli acidi poliaspartici i singoli residui aspartici siano collegati per mezzo di termini —(CO . O . CO)—, come nelle vere anidridi. In questo caso soltanto i due residui aspartici finali conserverebbero ognuno un carbossile e perciò tutti gli acidi poliaspartici dovrebbero essere bibasici. Ma questo non è il caso; per *n* molecole di acido aspartico collegate, il relativo acido *n*-aspartico è anche *n*-basico [1]. Oltre a ciò le anidridi di forma normale sarebbero meno resistenti verso gli alcali caustici e si sdoppierebbero più facilmente in acido aspartico.

Nel collegamento entra perciò un carbossile solo per ogni residuo aspartico e, per la formazione di acqua, questo carbossile cede

[1] Di fatti rimarrebbero ancora $n+1$ CO^2H, ma si può ammettere che il carbossile, che in uno dei residui finali si trova concatenato coi termine —(C—NH^2), sia per mezzo di questo quasi salificato e non partecipi al composto nessuna funzione acida Dosamenti volumetrici, eseguiti a questo proposito, insegnano che l'acido aspartico, per la neutralizzazione, non consuma che *una* molecola sola di potassa normale. Acido tetraspartico fu bollito per più ore con un eccesso di potassa normale o perciò completamente sdoppiato in acido aspartico. Valutando ora l'eccesso di potassa coll'acido normale resulta un consumo di 4 mol. di KOH, quantità eguale a quella che avrebbe consumato l'acido tetraspartico indecomposto. In questi esperimenti furono adoperati matraccini di vetro di Boemia o di Iena, dopo averli esposti ad un primo attacco con la potassa e tenendo poi conto della perdita di peso (polisilicato).

il suo ossidrile ad uno dei due termini mediani — ($CH^2—CH . NH^2$)— dell'acido aspartico. Ora, rinchiudendo l'acido aspartico due carbossili di funzione diversa, si avrebbero quattro modi differenti di collegamento di n. mol. di acido aspartico, a seconda degli schemi seguenti:

I due collegamenti dello schema II potrebbero subito essere esclusi, siccome essi, per le ragioni esposte al principio della nota, non condurrebbero a veri acidi. Un argomento più decisivo però, emerge dalla natura dei termini, che negli acidi poliaspartici sarebbero direttamente legati al —CO— concatenante, e sarebbero i quatto seguenti:

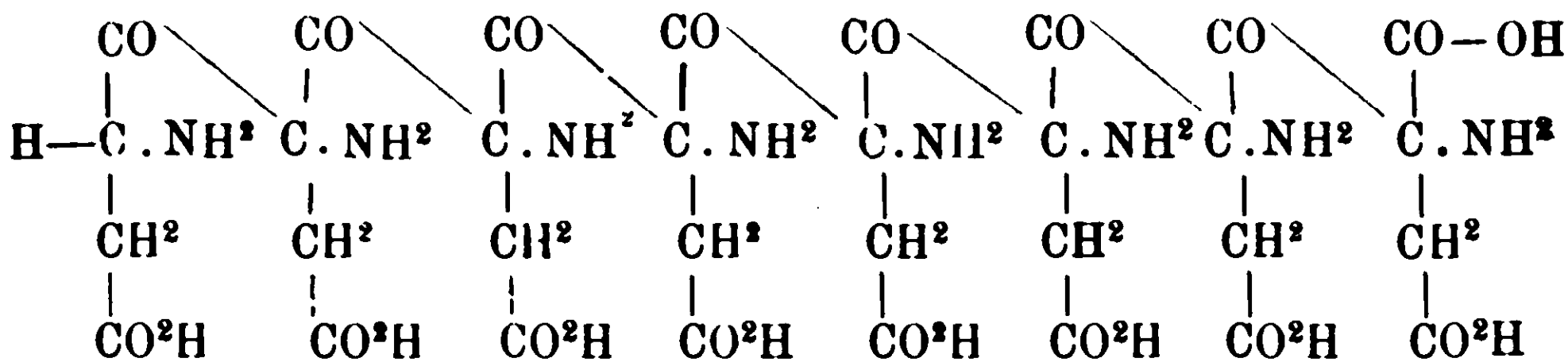
I.		II.	
$CO—\dot{C} . NH^2$	$CO—\dot{C}H$	$CO—\dot{C}H$	$CO—\dot{C} . NH^2$
$CH . NH^2$	$CH . NH_2$	CH^2	CH^2
|	|	|	|

E. Grimaux ([1]) ha trovato nel 1882, che i composti preparati dallo Schaal, sciolti in potassa, danno coll'aggiunta di poco solfato ramico una intensa reazione biuretica. Questo fatto sino ad ora non era capace di essere spiegato. Evidentemente questa reazione deve essere riferita agli *acidi* poliaspartici, siccome resulta da quel che precede che appunto nei sali di questi acidi passano le poliaspartidi sciolte nella potassa.

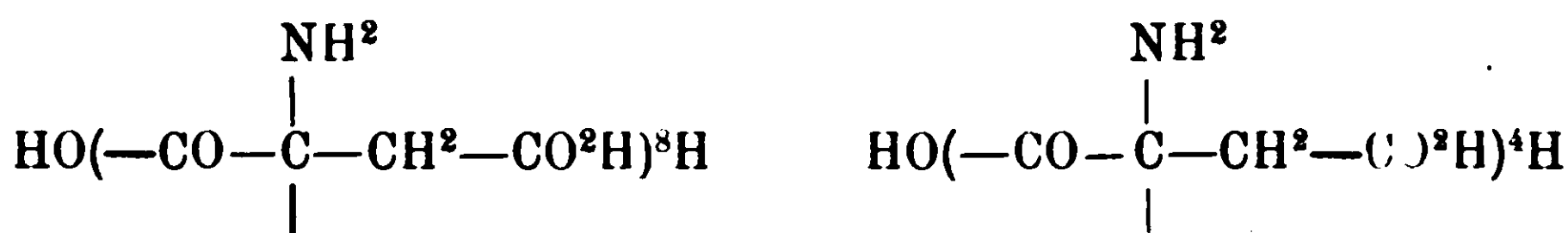
Ricerche sulla natura della reazione biuretica, pubblicate in precedenza ([2]), stabilirono, che diamidi i cui due NH^2 sono legati a

([1]) E. Grimaux. Bull. soc. chim. 38, 68.

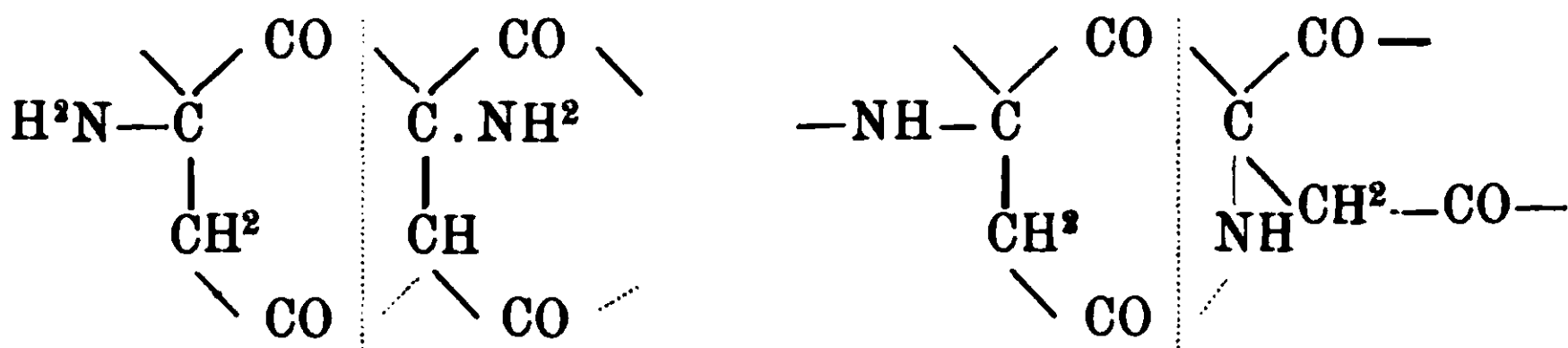
([2]) Ugo Schiff, Orosi 1896.

carbonio, sono capaci di dare la detta reazione, se i due atomi di carbonio, che portano le NH^2, sono legati o direttamente fra di loro (come nella ossamide), o per mezzo di NH (come nel biureto), o per mezzo di CH^2 (come nella malonamide), o anche per mezzo di prodotti di sostituzione dei due gruppi NH o CH^2. Negli acidi poliaspartici si tratta di tre atomi di carbonio concatenati e perciò del tipo della malonamide. Tra i quattro modi di concatenazione testè accennati, i due modi II non mostrano concatenazione del tipo malonamide. Visto quel che più in alto è stato esposto riguardo alla funzione acida dei composti, quei due modi possono dunque essere esclusi *a fortiori*. Delle due forme di concatenazione I soltanto la prima rinchiude la catena $H^2N-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-NH^2$ richiesta per la reazione biuretica, mentre che essa non può essere presupposta per nessuna delle altre tre forme. Con esclusione di altre formole ed ammesso sino a prova contraria che la concatenazione si faccia nel medesimo modo per tutti i residui aspartici della molecola, gli argomenti qui sviluppati, i quali, se mal non m'appongo, sembrano legittimi e logicamente concatenati, conducono per l'acido ottaspartico alla formula di costituzione:

$$\begin{array}{ccccccccc}
 & CO\diagdown & CO\diagdown & CO\diagdown & CO\diagdown & CO\diagdown & CO\diagdown & CO\diagdown & CO-OH \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
H- & C.NH^2 & C.NH^2 & C.NH^2 & C.NH^2 & C.NH^2 & C.NH^2 & C.NH^2 & C.NH^2 \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & CH^2 & CH^2 & CH^2 & CH^2 & CH^2 & CH^2 & CH^2 & CH^2 \\
 & | & | & | & | & | & | & | & | \\
 & CO^2H & CO^2H & CO^2H & CO^2H & CO^2H & CO^2H & CO^2H & CO^2H
\end{array}$$

ed in un modo simile alla formola dell'acido tetraspartico. In seguito queste formole saranno scritte in modo più semplice:

$$HO(-CO-\overset{\overset{NH^2}{|}}{\underset{|}{C}}-CH^2-CO^2H)^8H \qquad HO(-CO-\overset{\overset{NH^2}{|}}{\underset{|}{C}}-CH^2-CO^2H)^4H$$

in cui il significato di HO e H resulta dalla formola più ampiamente sviluppata.

Quanto ora alla costituzione delle *poliaspartidi*, si presenta in primo luogo la supposizione, che pure il secondo carbossile, per l'ulteriore eliminazione di acqua, ceda il suo ossidrile ad uno dei termini mediani del più prossimo residuo aspartico. In tale modo si arriverebbe a composti ciclici:

```
   \ / CO  : \ / CO \             \ / CO : \ /CO —
H²N—C      :  C.NH²            —NH—C     :  C
    |      :  |                    |     :  |\
   CH²     :  CH                  CH²    : NH CH²—CO—
    \ CO   : /\ CO /               \ CO  : /
```

di cui il secondo deriverebbe da una dichetoidropiridina. Ma le proprietà delle poliaspartidi non fanno nemmeno di lontano pensare a composti di simil natura. Se il secondo carbossile per la formazione di acqua attaccasse il gruppo CH^2 dello stesso o del più prossimo residuo aspartico, allora le aspartidi rinchiuderebbero, come unica funzione attiva, soltanto i gruppi amminici. Visto il grande numero di questi gruppi, le aspartidi dovrebbero avere le proprietà di forti basi organiche [1]. Ma questo non è; anzi è già stato esposto sin da principio, che nelle poliaspartidi è sparita persino la debole funzione basica dell'acido aspartico. Di conseguenza altro non rimane, che il legame dei secondi CO colle NH^2 del *medesimo* residuo aspartico, modo questo di formazione di anidridi interne che spesso ha luogo normalmente negli acidi amidati. Alle poliaspartidi spettano perciò le seguenti formole di costituzione:

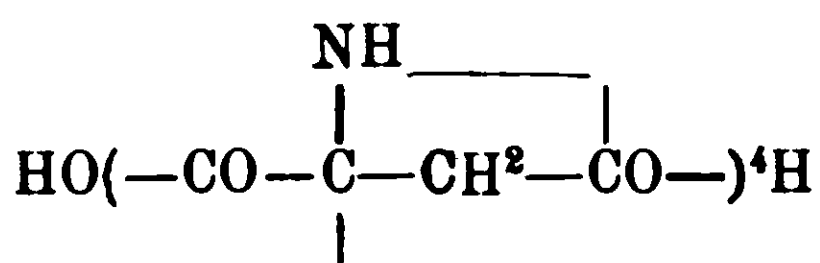
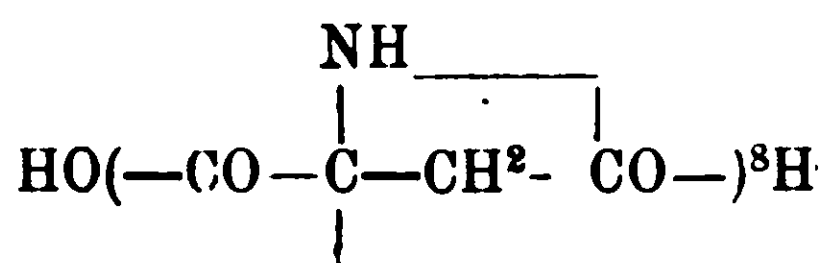
[1] Un caso simile sembra presentarsi in uua sostanza ricca di azoto, di punto di fusione alto e fortemente basica, ottenuta da Curtius (Berichte p. 16, 755, 1883) nella spontanea decomposizione dell'etere glicocollico (amidoacetieo) umido e sulla cui costituzione nulla è conosciuto. La sostanza dà forte reazione biuretica. Se parecchie molecole dell'etere $H^2N—CH^2—CO^2Et$ si concatenano, con eliminazione di alcool, iu un modo simile come lo fanno più molecole di acido aspartico, per formare delle catene

```
            NH²  :  NH²
            |    :  |
Et.CO²—CH—  :CO—CH...,
```

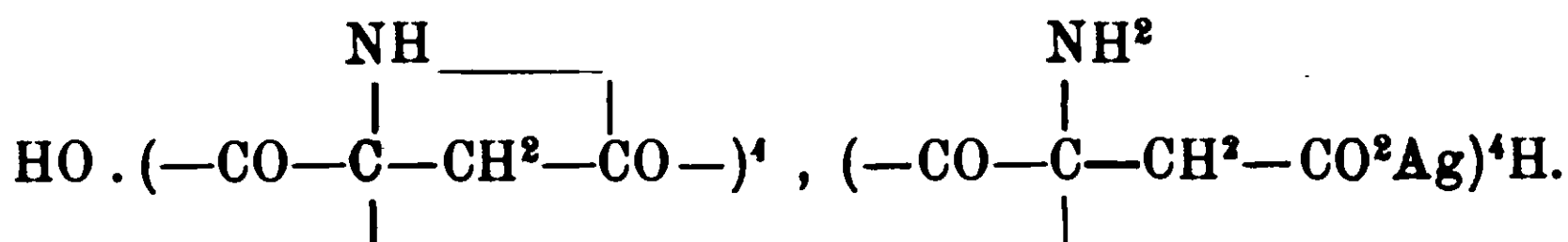
allora quest'ultime dovrebbero essere composti fortemente basici e capaci di dare la reazione biuretica in seguito agli aggruppamenti

```
      |
     CH.NH²
CO<
     CH.NH²
      |
```

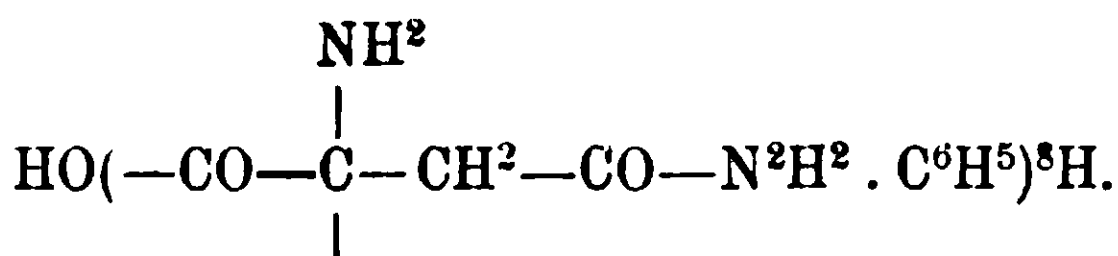
, rientranti nel tipo della malonamide.

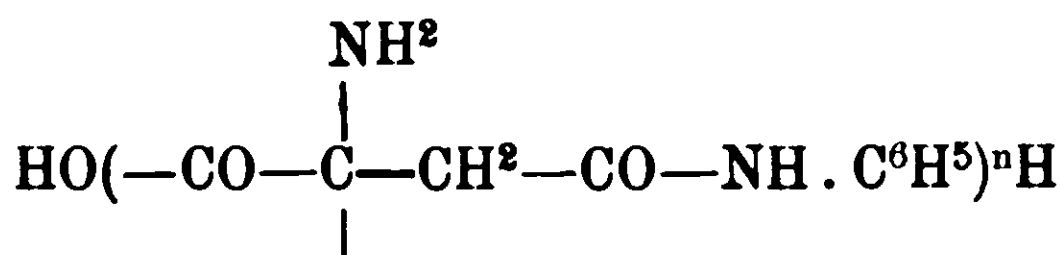
$$\mathrm{HO(-CO-\overset{\overset{\displaystyle NH\overline{\qquad\qquad}}{|}}{\underset{|}{C}}-CH^2-\overset{|}{C}O-)^4H} \qquad \mathrm{HO(-CO-\overset{\overset{\displaystyle NH\overline{\qquad\qquad}}{|}}{\underset{|}{C}}-CH^2-\overset{|}{C}O-)^8H}$$

Tetraspartide — Ottaspartide

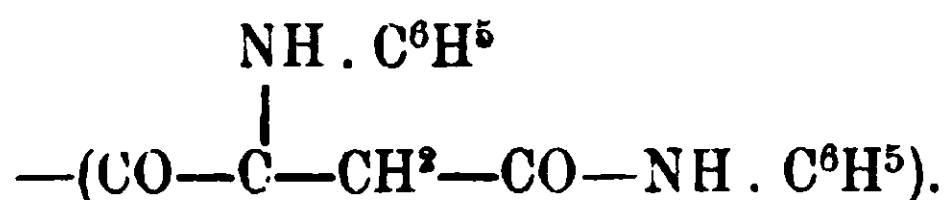
Il sale tetrargentico summenzionato, ancora in parte anidridico, con 33,4 % Ag, ha la formola:

$$\mathrm{HO.(-CO-\overset{\overset{\displaystyle NH\overline{\qquad\qquad}}{|}}{\underset{|}{C}}-CH^2-\overset{|}{C}O-)^4\ ,\ (-CO-\overset{\overset{\displaystyle NH^2}{|}}{\underset{|}{C}}-CH^2-CO^2Ag)^4H.}$$

Trattato ulteriormente coll'ammoniaca, ancora altri gruppi anidridici di questo sale argentico si aprono e si rendono atti alla salificazione.

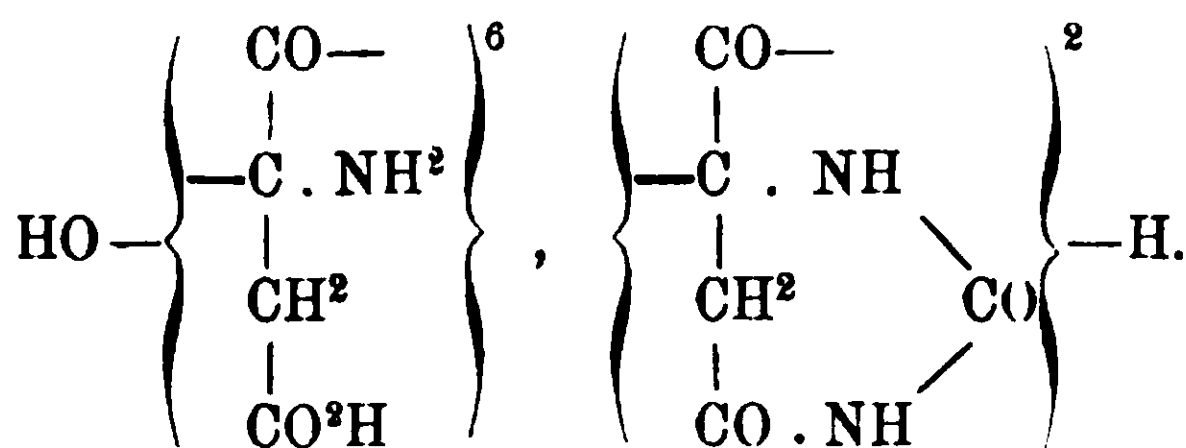
Nell'azione della fenilidrazina, i gruppi —CO— dei residui aspartici non si comportano come gruppi chetonici, ma le anidridi si aprono, e per mezzo di addizione diretta, si forma p. es. l'ottofenilidrazide ottaspartica.

$$\mathrm{HO(-CO-\overset{\overset{\displaystyle NH^2}{|}}{\underset{|}{C}}-CH^2-CO-N^2H^2\,.\,C^6H^5)^8H.}$$

Essa costituisce una vera *ottanil-ottasparagina*. In un modo simile si formano le polianilidi degli acidi poliaspartici, le *polifenil-asparagine*

$$\mathrm{HO(-CO-\overset{\overset{\displaystyle NH^2}{|}}{\underset{|}{C}}-CH^2-CO-NH\,.\,C^6H^5)^nH}$$

se *n* aniline si combinano direttamente con *n* residui aspartici.— I composti che nascono dalle *n*-aspartidi per azione di più di *n* molecole di anilina e con eliminazione di ammoniaca, rinchiudono, per ogni mol. di NH^3 sviluppata, un aggruppamento dianilico:

$$—(CO—\overset{\overset{\displaystyle NH.C^6H^5}{|}}{C}—CH^2—CO—NH.C^6H^5).$$

Sopra una molecola di ottaspartide possono perciò agire sino a 16 (e forse 17) molecole di anilina, con eliminazione di 8 mol. di ammoniaca (e forse di 1 mol. H^2O).

Grimaux (l. c.) fondendo l'ottaspartide con un eccesso di urea, è giunto ad un composto colloide, che si coagula a caldo e cogli acidi minerali, e la cui analisi condusse alla composizione $C^{34}H^{40}N^{10}O^{25}$. Esso evidentemente è un acido ottaspartico, rinchiudente due gruppi aspartureidici:

$$HO—\left\{\begin{matrix} CO— \\ | \\ —C.NH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{matrix}\right\}^6, \left\{\begin{matrix} CO— & \\ | & \\ —C.NH & \\ | & \diagdown \\ CH^2 & CO \\ | & \diagup \\ CO.NH & \end{matrix}\right\}^2—H.$$

L' apertura dei sei gruppi aspartidi in aspartici ha luogo, in presenza di acqua, per mezzo di ammoniaca proveniente in parte dalla decomposizione dell'urea. Il sale ammonico venne poi decomposto per mezzo di acido acetico.

Col contenuto della precedente comunicazione e con resultati qui non peranco esposti, sta in intima relazione una quantità di quesiti, che non possono non avere interesse per una chimica fisiologica, che si compiace di fondare questa dottrina sulla base di cognizioni chimiche, metodo nel quale la chimica vegetale, per tante mai ragioni, è tanto superiore alla zoochimica. Si sa che molte sostanze albuminoidi, decomposte per mezzo degli alcali caustici o degli acidi, forniscono una quantità relativamente grande di acido aspartico. Questo acido proviene forse da derivati organici complicati degli acidi poliaspartici? Ammoniaca si forma senza dubbio nella decomposizione dell'albumina nella pianticella germogliante, ma non si sviluppa allo stato libero. Quest' ammoniaca viene forse legata da derivati poliaspartici, ed è forse questa la sorgente dell' asparagina, la cui importanza per la vita di molte

pianticelle viene di più in più riconosciuta? O piuttosto è l'asparagina che serve alla nutrizione delle piante, passando per composti poliaspartici come termini di transizione? A seconda di un cenno dato più in alto, composti poliaspartici possono forse nell'organismo dare origine a composti ciclici, massime a nuclei piridinici, che pure entrano nella composizione delle materie albuminoidi?

Nella reazione biuretica dell'albumina i composti poliaspartici entrano per qualche cosa ed in quale misura? Quale è, sotto questo aspetto, la relazione tra albumina e peptone, che non dà più che una reazione biuretica debole?

Nella peptonizzazione dell'albumina i fisiologi prendono in considerazione una serie di termini di passaggio. Sarebbe ozioso discutere se essi rappresentano delle specie chimicamente individualizzate, ma certo entrano per qualche cosa nella metamorfosi regressiva delle materie albuminoidi. Questi termini dimostrano forse una graduale diminuzione nell'intensità della reazione biuretica e nella quantità di acido aspartico, che essi possono fornire per decomposizione?

A seconda di osservazioni sulla parziale disamidazione dell'albumina [1], la reazione biuretica di questa sparisce già dopo eliminazione di $^1/_{16}$ dell'azoto totale, quantità questa, che nella formola più semplice di Lieberkuehn con C^{72} corrisponde sensibilmente ad un atomo di azoto. Questo fatto potrebbe condurre alla conclusione, che, caso mai, i derivati poliaspartici non possono compartecipare alla detta reazione che per una piccola parte soltanto dei loro gruppi amidici. La maggior parte di questi gruppi deve trovarsi legata ad altri complessi organici, o il loro idrogeno deve essere parzialmente sostituito da altri radicali, o anche la forte reazione biuretica dell'albumina è dovuta ancora ad altri composti, che rinchiudono gli aggruppamenti riconosciuti necessarj per renderli capaci di dare quella reazione. Questi ed altri quesiti, che stanno in relazione col contenuto della presente nota, per ora non possono che essere posti ad una chimica fisiologica dell'albumina, la quale evidentemente diverrà un giorno il punto di partenza per una ventura chimica fisiologica scientifica. La solu-

[1] U. Schiff. Desamidoalbumina. Berichte 29, 1354.

zione di questi quesiti rimane riservata alla discussione della costituzione chimica dei corpi albuminoidi e la possibilità di questa discussione non sembra maturare se non con estrema lentezza.

In questo lavoro, e massime nella parte analitica, avevo a rallegrarmi della zelante collaborazione del Sig. G. Marzichi e del Dott. U. Monsacchi, ai quali mi è grato porgere qui i sentiti miei ringraziamenti.

Firenze. Istituto di Studi Superiori.

Ricerche sulla composizione di polente fatte con farine di mais sane e con farine alterate;

di D. TIVOLI.

Nei giornali di medicina, d'igiene e di scienze sociali sono già comparsi non pochi e pregevoli lavori sull'etiologia della pellagra e " sui mezzi per migliorare l'alimentazione maidica dei contadini d'Italia ". [1] Anche recentemente il D.r B. Gosio, perito medico igienista presso i Laboratori scientifici del Ministero dell'interno, pubblicò due importanti memorie, una *sulle alterazioni del mais* e l'altra, in collaborazione col D.r E. Ferrati, *sull'azione fisiologica del mais invaso da alcuni ifomiceti* [2].

La relazione fra alimentazione maidica e pellagra non è ormai più negata da alcuno; ma gli igienisti sono tuttora discordi nell'interpretare e spiegare la genesi di questa terribile malattia.

Il D.r Gosio riassume e discute nella sua memoria le principali teorie proposte, e dimostra che quella dell'intossicazione prodotta da veleni che si formano nel mais guasto per azione di microorganismi per sè stessi innocui all'uomo, presenta il maggior grado di probabilità.

I D.ri Gosio e Ferrati ricercano poi la natura chimica e studiano l'azione fisiologica dei veleni del mais invaso da muffe e partico-

(1) Celli — Riforma sociale, 15 gennaio 97.

(2) Rivista d'igiene, 1896, pag. 825, 869, 961.

larmente dal Penicillium glaucum. Il Gosio, facendo notare che gli estratti alcoolici di mais normale non hanno reazione fenolica, mentre la posseggono ben manifesta quelli di mais guasto per penicillium glaucum, solo o accompagnato da altri germi, propone il suo metodo d'indagine anche come metodo pratico per distinguere, in molti casi, la farina di mais sana da quella alterata.

Non è certo mia intenzione di riassumere questi importanti lavori, ma li ricordo soltanto perchè, colle accurate indagini chimiche e bacteriologiche, hanno portato una efficace ed utile contribuzione allo studio della grave questione.

Altro notevole lavoro è quello del D.r A. Scala *sulle alterazioni naturali delle farine di frumento e di granoturco* (1); in esso si presentano i resultati delle ricerche eseguite sopra molti campioni di farine sanissime e sopra altre appositamente alterate. I dati delle sue ricerche, non che quelli che riporta di analisi eseguite dal De-Giaxa, sono interessanti, ed importanti le conclusioni a cui perviene. Nel suo lavoro il D.r Scala ha principalmente il fine di stabilire i rapporti e le differenze di composizione che possono servire a distinguere una farina alterata da una sana.

Nessuno però dei chimici e degli igienisti che si sono occupati di questo argomento ha, che io sappia, preso a studiare la farina di mais dopo esser stata trasformata in polenta, e a determinare altresì le variazioni che avvengono nella composizione della polenta stessa a seconda che sia stata confezionata con farina sicuramente sana o con farina alterata o sospetta, in modo da potere differenziare direttamente coll'analisi una polenta sana da una guasta.

Tale studio è di non poco interesse igienico per quanto riguarda l'etiologia della pellagra, poichè l'alimentazione maidica delle classi più povere viene appunto effettuata quasi esclusivamente per mezzo di polenta.

D'altra parte per effetto della cottura in presenza di molt'acqua, non che dell'aggiunta di quantità variabili di sale, ecc. debbono necessariamente prodursi sensibili modificazioni nelle diverse sostanze contenute nel mais e nei rapporti centesimali fra le me-

(1) S. S. Agrarie, 1896, vol. XXIX, pag. 25.

desime: modificazioni e rapporti che saranno diversi a seconda che la polenta vien fatta con farina sana o con farina alterata.

Nel maggio del 1895 ebbi incarico dalla R. Prefettura di Bergamo di eseguire l'analisi di due campioni di polente sospette di esser fatte con farine di granoturco alterate e scadenti.

Mancandomi notizie e dati sperimentali di analisi eseguite in precedenza su polente sane, ai quali potessi riferirmi per i necessari confronti, dovetti procurarmi diversi campioni di polente confezionate con farine di grano raccolto e macinato in provincia; le quali erano sane e di qualità eccellenti, e furono analizzate a fine di procurarmi così una media sicura per alcuni dati più essenziali alle mie indagini.

Inoltre ebbi cura di provvedermi un campione di farina di mais ottima e di sicura provenienza (del comune di Bonate Sopra), e con essa feci più volte confezionare della polenta che mi servì come termine di confronto.

I dati che presento sulla composizione di alcune polente non buone sarebbero di certo più completi, se fossero messi in relazione coi dati relativi a quella delle farine corrispondenti; ma in pratica, come nel mio caso, può spesso accadere che vengano presentate per l'analisi le sole polente, e non insieme le farine con cui furono confezionate.

Nel quale proposito dirò che mi sta in pensiero di fare uno studio più completo sulla composizione chimica di molte polente, trovandomi in condizione di poter usufruire di un abbondante materiale in una provincia che è fra le maggiormente colpite dal flagello maidico.

Cenno del metodo analitico seguito.

Acqua.

Il dosamento dell'acqua fu fatto sopra 10 grammi; e ciò immediatamente sui campioni di polenta che mi furono presentati per l'analisi, e sui campioni di confronto, appena le polente erano raffreddate. Si disseccò a 100° fino a peso costante.

Preparazione della sostanza secca.

Le polente ridotte a pezzetti minutissimi furono da prima disseccate, poi polverizzate in mortaio di porcellana. La sostanza si faceva passare tutta attraverso a staccio fornito di maglie finissime, fino ad ottenerne una polvere omogenea impalpabile. Questa veniva nuovamente disseccata per più ore a 100^0, e debitamente conservata in essiccatori.

Acidità.

L'acidità, nelle farine, viene determinata da alcuni sull'estratto acquoso della sostanza, da altri sull'estratto alcoolico. Io ho trovato che estraendo con alcool a 80 $^0/_0$ (puro e neutro) si hanno resultamenti molto più esatti e concordanti. Ho creduto conveniente di determinare l'acidità tanto sulle polente non disseccate, quanto sulle secche, e ciò per verificare se avvenivano mutamenti. Dai numeri ottenuti si rileva invece la perfetta concordanza delle due serie di determinazioni.

Sulle polente non secche il dosamento venne eseguito nel modo seguente: 50 grammi di sostanza finamente sminuzzata venivano introdotti in vasetto a tappo smerigliato, e aggiuntivi poi 100 c. c. di alcool a 80^0, si scuoteva con forza, a intervalli, durante tutta la giornata. Il giorno dopo si scuoteva di nuovo, si lasciava poi il tutto in riposo, e trascorse così 24 ore, si filtrava rapidamente su carta purissima e si lavava a lungo sempre con alcool a 80^0, portando il liquido filtrato a 200 c. c. Sopra parti aliquote del liquido limpido, allungato ogni volta con acqua distillata, si dosava l'acidità con soluzione acquosa di soda $\frac{N}{20}$, usando come indicatore la fenolftaleina.

Sulle polente secche si operava analogamente agitando in appositi tubetti a tappo smerigliato gr. 10 di sostanza secca con 60 c. c. di alcool a 80^0. Dopo 24 ore si filtrava rapidamente, e

eopra parti aliquote dell'alcool impiegato si dosava l'acidità, come è detto sopra.

Nel primo specchio l'acidità è espressa in c. c. di soluzione di soda $\frac{N}{20}$; nel secondo è calcolata in acido lattico.

Azoto totale.

L'azoto totale fu determinato sempre col metodo Dumas su tutti i campioni di sostanza secca a 100°. Nelle polente A e B l'azoto totale resultò un po' più scarso che in quella di confronto, e nella media delle altre polente sane da me esaminate; ma tale piccola differenza può riscontrarsi anche fra farine sanissime provenienti da terreni o da grani diversi.

L'azoto delle sostanze solubili

u determinato sopra parti aliquote dell'estratto acquoso. Gli estratti acquosi furono fatti ponendo 5 gr. di sostanza secca a 100° in 200 gr. d'acqua, agitando con forza e molte volte. Delle polente non disseccate si presero invece 15 gr. a cui furono aggiunti 190 c. c. di acqua in luogo di 200, tenendo calcolo dei 10 gr. circa di acqua in esse contenuta. Dopo 24 ore si filtrava alla pompa e si dosava l'azoto col metodo di Kieldahl modificato da Wilfarth [1], su 75 o 100 c. c. del liquido limpido filtrato.

Azoto delle sostanze insolubili.

Per confermare l'esattezza delle due precedenti determinazioni, i residui dei 5 gr. di sostanza secca esaurita con acqua, raccolti accuratamente su filtri secchi a 100° e pesati, venivano lavati, disseccati e pesati. Su di una parte di essi si determinò ancora l'azoto col metodo Dumas. Si ottennero sempre resultamenti concordanti.

[1] Zeitschrift für analyt. chemie **24**, 455; **25**, 152.

L' azoto ricavato dall' estratto acquoso e calcolato sopra 100 parti di sostanza, è stato sempre assai poco in confronto all'azoto totale. È probabile adunque che colla cottura della polenta gli albuminoidi si rendano meno solubili. Però anche nella farina che servì per fare la polenta di confronto, l'azoto dell'estratto acquoso, tanto sulla sostanza non disseccata quanto su quella secca a 100°, resultò assai scarso, ed in quantità molto inferiore a quella che trovo nelle analisi più recenti di farine di granoturco.

Osservo ancora, come si rileva dai due specchi, che la quantità dell'azoto nell' estratto acquoso delle polente secche a 100° (e rispettivamente le sostanze azotate solubili calcolate) equivale all'azoto dell'estratto acquoso delle sostanze non disseccate.

L' azoto viene espresso nel I specchio direttamente in gr. per 100, nel II, per seguire la consuetudine, si calcolano le sostanze azotate come N $\times$ 6,25.

Estratto etereo.

Questo dosamento fu fatto sempre con estrattore di Soxhlet munito di refrigerante a riflusso. La sostanza secca (gr. 5) ridotta in polvere impalpabile nel modo già descritto, veniva posta in un cilindretto di carta (hülsen C. S. e S.) e si estraeva per molte ore con etere anidro. Distillato l'etere, l'estratto si disseccava a 100°.

Evidentemente il peso dell' estratto non corrisponde ai grassi soltanto, ma contiene altresì acidi grassi, sostanze resinose ed altro. Non ho creduto però necessario di saponificare i grassi, essendo già sufficiente e molto significante il rapporto comparativo dell'estratto ottenuto sui diversi campioni, come si rileva tosto dai predetti specchi.

Potere riduttore.

Il potere riduttore fu determinato col metodo di Fehling modificato da Soxhlet, operando sopra 10 c. c. della soluzione rameica: si titolava coll'estratto acquoso di gr. 20 di sostanza secca in 200 di acqua. Noto che il potere riduttore è resultato sempre molto

più alto nelle farine che nelle polente corrispondenti; e ciò probabilmente per il processo della cottura della polenta.

Si osserva però che il potere riduttore si mantiene costantemente molto più forte nelle polente di farine alterate che in quelle sane.

Il potere riduttore è espresso nel I specchio in c. c. di Fehling; nel II in glucosio.

Ceneri.

Queste furono determinate sopra quantità di sostanza secca variabili dai 5 ai 10 grammi. La sostanza posta in capsula di platino fu carbonizzata mantenendo la temperatura più bassa che fosse possibile. Dopo raffreddameuto si lisciviò, si filtrò e lavò il residuo a più riprese con piccole quantità di acqua bollente; si raccolse il carbone su piccolo filtro di carta C. S. e S. lavata all'acido fluoridrico. Il carbone col filtro furono allora disseccati e inceneriti nella capsula di platino. Aggiunto poscia e fatto evaporare il liquido filtrato, si disseccò e si calcinò per breve tempo a bassa temperatura (rosso scuro). Si ottengono in tal modo ceneri bianchissime e non si hanno perdite di cloruri.

Le ceneri dell'estratto acquoso

furono ottenute svaporando in capsule di platino parti aliquote dell'estratto di gr. 5 di sostanza in 200 d'acqua, disseccando e calcinando colle debite cure.

Cloruro di sodio.

Questa determinazione ha grande importanza nell'analisi di una polenta e deve essere condotta colla massima esattezza. Le ceneri dei diversi campioni bagnate con acqua fredda vennero raccolte su filtro e lavate fino a che il liquido non dava più reazione col nitrato d'argento. Le soluzioni erano portate a 100 c. c. e si ripe-

tevano i dosamenti sopra 20 o 25 c. c. ogni volta, con soluzione di nitrato d'argento $\frac{N}{20}$, adoperando come indicatore tre goccie di soluzione di cromato potassico.

I valori ottenuti richiedono una correzione che era necessario determinare; essa però non modifica in modo sensibile i resultati e potrebbe anche essere trascurata.

Feci preparare perciò un campione della polenta di confronto senza aggiunta di sale; ottenute le ceneri, le ho lisciviate con acqua fredda come è detto sopra, portando la soluzione a 100 c. c. Operando sopra 20 o 25 c. c. per ogni lettura, ho trovato quanto nitrato d'argento $\frac{N}{100}$ veniva consumato prima di avere la colorazione rosso debole dovuta all'indicatore. Ho osservato così che la soluzione ottenuta lisciviando le ceneri della polenta di confronto senza sale, richiedeva su 100 gr. di sostanza secca, 30 c. c. della soluzione $\frac{N}{100}$ corrispondenti a 6 c. c. di soluzione argentica $\frac{N}{20}$.

Questo numero che è messo in evidenza nel I specchio, poteva con grande approssimazione servire per qualsiasi campione, e perciò in ogni colonna il numero che dà il cloruro di sodio sopra 100 parti, espresso in c. c. di nitrato d'argento $\frac{N}{20}$, è stato corretto sottraendo 6 dal numero direttamente letto e riportato a 100 parti.

Nel II specchio il cloruro di sodio è dato come sal comune secco a 100°.

Secondo le analisi di Nasini e Villavecchia [1] il nostro sal marino contiene in media 96 di cloruro di sodio e 0,50 di cloruro di magnesio con 2,40 di acqua. Perciò ho trasformato il cloruro di sodio corrispondente al nitrato d'argento consumato in sal comune, calcolando anche il cloruro di magnesio in cloruro di sodio, e tenendo presente che, in tal modo, con molta approssimazione, 99 parti di cloruro di sodio corrispondono a 100 di sal comune secco a 100°.

Osservo che ho una verifica molto esatta dell'attendibilità di

[1] Analisi e ricerche eseguite nel laboratorio chimico centrale delle Gabelle, 1890, tab. N. 35, pag. 329.

questi calcoli. Infatti sommando il peso delle ceneri della polenta di confronto fatta senza sale (1,64 %) col peso del cloruro di sodio di quella salata, dedotto dal nitrato d'argento impiegato e calcolato come sal comune (3,54 %), ottengo quasi esattamente il peso totale delle ceneri della polenta di confronto salata (5,187 %).

Cellulosa greggia.

Fu dosata col metodo di Millon modificato da Balland [1]. 25 grammi di polenta secca, posti in capsula di porcellana, furono scaldati all'ebullizione per circa 20 minuti con 150 c. c. di soluzione di acido cloridrico al 5 per 100, agitando continuamente, per saccarificare tutto l'amido. Il residuo raccolto su filtro liscio e lavato con acqua bollente fu staccato con cura, fatto cadere nella capsula e bollire altri 20 minuti tempo con 100 c. c. di soluzione di potassa caustica al 10 per 100.

Raccolto ancora il residuo su filtro liscio, fu lavato con acqua leggermente alcalina, poi con acqua bollente sino a non aver più reazione alcalina nel liquido filtrato, e finalmente con alcool e con etere.

La cellulosa raccolta poscia con cura in capsula piana tarata, fu disseccata e pesata.

Metodi veramente rigorosi e pratici di determinazione della cellulosa non si hanno, ma le quantità approssimative che compariscono nello specchio sono ad ogni modo al di sotto dei limiti tollerati, anche nelle buone farine.

Estratto acquoso.

Fu determinato nel seguente modo: 5 grammi di polenta secca, ridotta come sempre in polvere finissima, furono introdotti in vasetto a tappo smerigliato con 200 gr. di acqua, scuotendo con forza e ripetutamente per tutta la giornata. Il giorno seguente si scuoteva di nuovo, si lasciava in riposo per qualche ora e poi si

(1) Fremy — Encyclopédie chimique, t. X, p. 456.

filtrava rapidamente alla pompa su filtro secco a 100° e pesato. Il residuo insolubile, lavato, seccato a 100° e pesato, dava, per differenza, il peso dell' estratto acquoso. Osservo che svaporando a b. m. in capsula di platino 50 o 100 c. c. del liquido filtrato, perfettamente limpido, e seccando a 100° per un' ora, si hanno dati molto concordanti con quelli ottenuti pesando il residuo insolubile.

		Polenta A	Polenta B	Polenta di confronto	Medie ricavate da diverse polente sane	Polenta di confronto senza sale	Farina di confronto
In 100 parti di sostanza non disseccata	Acqua	64,410	69,126	68,860	68,750	—	14,660
	Acidità espressa in c. c. di NaOH $\frac{N}{20}$	59,5	40	13,4	21	—	51,6
	Azoto dell'estratto acquoso	0,051	0,037	0,033	0,035	—	0,147
In 100 parti di sostanza secca a 100°	Azoto totale	1,628	1,715	1,866	1,840	—	1,950
	Azoto dell'estratto acquoso	0,123	0,110	0,101	0,107	—	0,125
	Azoto del residuo insolubile	1,510	1,590	1,740	1,712	—	1,840
	Acidità espressa in c. c. di NaOH $\frac{N}{20}$	165	126,2	42,25	66,7	—	61,25
	Estratto etereo	0,871	1,500	3,180	3,260	—	4,780
	Potere riduttore espresso in c. c. di Fehling	537,6	200	80,8	95,2	—	555,55
	Ceneri	2,307	4,208	5,187	5,182	1,640	1,567
	Cloruro di sodio delle ceneri espresso in c. c. di $AgNO_3$ $\frac{N}{20}$ (corretti)	269	831	1200,5	1220	—	—
	Correzione in c. c. di $AgNO_3$ $\frac{N}{20}$	—	—	—	—	6	—
	Cellulosa greggia	1,000	0,995	1,132	1,100	—	1,127
	Estratto acquoso	19,040	15,920	11,200	12,200	7,720	13,280
	Ceneri dell'estratto	2,096	3,804	4,790	4,550	1,261	1,200

		Polenta A	Polenta B	Polenta di confronto	Medie rioavate da diverse polente sane	Polenta di confronto senza sale	Farina di confronto
In 100 parti di sostanza non disseocata	Acqua	64,410	69,126	68,860	68,750	—	14,660
	Acidità calcolata in acido luttico	C,268	0,180	0,060	0,094	—	0,232
	Sostanze azotate selubili	0,319	0,231	0,208	0,219	—	0,919
In 100 parti di sostanza secca a 100°	Sostanze azotate totali	10,175	10,719	11,662	11,500	—	12,187
	Aeidità caleolata in acido lattieo	0,743	0,568	0,190	0 300	—	0,276
	Soatanze grasse, eee.	0,871	1,500	3,180	3,260	—	4,780
	Sostanze ridueeoti calcolate in glueosio	2,688	1,000	0,404	0,476	—	2,778
	Ceneri diminuite del sal comune	1,514	1,757	1,647	1,584	1,640	1,567
	Sal comune calcolato dal cloruro di sodio	0,793	2,451	3,540	3,598	—	—
	Cellulosa greggia	1,000	0,995	1,132	1,100	—	1,127
	Amido e sostanze non dosate..... per differenza	82,216	81,010	78,245	78,182	—	77,285
		100,000	100,000	100,000	100,000	—	100,000
	Sostanze azotate solubili	0,769	0,688	0,631	0,669	—	0,781
	Sostanze riduoenti calcolate in glucosio	2,688	1,000	0,404	0,476	—	2,778
	Ceneri dell'estratto acquoso	2,096	3,804	4,790	4,550	1,261	1,200
	Sostanze dell'estratto non dosate (amido, destrina, gomme, aoidi, eco.)..... per differenza	13,487	10,428	5,375	6,505	—	8,521
	Sostanze solubili in acqua	19,040	15,920	11,200	12,200	7,720	13,280
	Sostanze azotate insolubili	9,437	[illegible],987	10,875	10,700	—	11,500

Da questi specchi apparisce:

1° che l'azoto degli albuminoidi solubili nei campioni da me esaminati è in quantità molto piccola rispetto all'azoto totale, anche nelle polente fatte con farine alterate; e si trova in quantità equivalente operando sulle polente non disseccate e su quelle secche a 100°;

2° che questo azoto è resultato sempre alquanto più scarso nelle polente fatte con farine sane che in quelle di farine guaste. Le differenze però sono così piccole che non mi sembra possano servire a giudicare del grado di alterazione;

3° che l'acidità aumenta fortemente nelle polente fatte con farine alterate;

4° che l'acidità di una polenta è sempre molto minore di quella della farina con cui fu preparata anche quando s'impieghi acqua distillata. Così mentre la farina di mais di confronto secca dà un'acidità corrispondente a 61,25 c. c. di soda $\frac{N}{20}$ %, la polenta corrispondente ne dà soltanto 42,25.

Questo fatto è da attribuirsi a fenomeni inerenti al processo della cottura, ma è assai probabile che anche la composizione delle acque potabili, che s'impiegano in quantità considerevole, vi abbia un'azione non trascurabile;

5° che l'estratto etereo, o se vogliamo, le sostanze grasse, diminuiscono invece fortemente nelle polente fatte con farine alterate. Vediamo che nella polenta B sono meno della metà che in quella di confronto e uella media delle altre sane esaminate, e nella polenta A corrispondono circa ad un quarto soltanto;

6° che anche le sostanze grasse, probabilmente per un processo di saponificazione, diminuiscono assai, quando si trasforma la farina in polenta. Infatti mentre nella farina di confronto corrispondono a 4,78 %, nella polenta di confronto non arrivano che a 3,18 %. Quindi il rapporto che, nelle farine, si può ritenere

abbastanza costante fra sostanze grasse e ceneri, non può servire nell'analisi delle polente, o almeno deve essere modificato;

7° che il potere riduttore è resultato assai più alto nelle polente A e B che in quella di confronto e nella media delle altre sane: nella B è più del doppio, nell'altra è più del sestuplo. Sembra adunque che anche questo rapporto si possa introdurre nell'esame delle polente;

8° che anche il potere riduttore diminuisce molto quando si trasforma la farina in polenta; così mentre nella farina di confronto secca esso corrisponde a 555,55 c. c. di liquido Fehling per 100, nella polenta di confronto corrisponde soltanto a 80,8 c. c. della medesima soluzione.

Analoga diminuzione ho riscontrato esaminando varie altre farine e le relative polente;

9° che l'estratto acquoso nelle polente A e B è molto più forte che non sia nelle altre sane, per quanto la B contenga i due terzi, e l'altra soltanto un quinto del sal comune ordinariamente impiegato. Come si vede, l'aumento reale è ancora assai maggiore dell'apparente, ed è dovuto di certo all'aumento dell'acidità, degli albuminoidi solubili, delle sostanze riducenti e di altri prodotti della solubilizzazionc dei carboidrati;

10° che l'esame delle ceneri ha una grande importanza nell'analisi delle polente. Le ceneri in una polenta buona e ben fatta debbono corrispondere presso a poco al 5 per 100 della sostanza secca, col 3,5 circa di sal comune. Anche i numeri corrispondenti alle ceneri degli estratti mostrano a prima vista le variazioni di rapporto dovute alle diverse quantità del sale impiegato.

Non fa d'uopo insistere qui sul danno che arreca la deficienza del sai comune nell'alimentazione, tanto più quando questa sia effettuata quasi esclusivamente oon sostanze vegetali.

Dagli specchi che ho riportati si rilevano differenze assai notevoli fra la composizione delle polente sane e ben fatte e quella delle

polente fatte male e con farine alterate. Tali differenze saranno sempre costanti e caratteristiche? A me sembra cosa quasi certa; pur tuttavia è mio intendimento di intraprendere ricerche più numerose colle quali spero di veder pienamente confermati i fatti messi in rilievo in questa prima pubblicazione.

Bergamo. Laboratorio chimico municipale presso il R. Istituto tecnico. Luglio 1897.

Osservazione supplementare al metodo semplificato di analisi organica;

nota di M. DENNSTEDT.

(*Giunta il 30 gennaro 1898*)

Applicando il metodo semplificato di aualisi elementare organica da me proposto e descritto in questo giornale [1] metodo che permette di fare contemporaneamente la determinazione di carbonio e idrogeno e quella degli alogeni e dello solfo, è stato osservato che spesso si hanno per gli alogeni dei valori troppo elevati, eccedenti talvolta dell'uno per cento il valore teorico.

Alle domande rivoltemi intorno alle cause di questo errore e ai rimedi che vi si possono opporre, rispondo qui brevemente, giacchè questo punto non fu sufficientemente chiarito nella descrizione particolareggiata del processo; spero così di ottenere che il mio metodo, così semplice e comodo, non sia abbandonato dopo una sola esperienza dagli sperimentatori scoraggiati da un primo insuccesso.

È realmente vero che nella determinazione degli alogeni nelle sostanze azotate si ottengono sempre numeri troppo elevati; l'errore proviene dal fatto che l'argento debolmente riscaldato trattiene una parte del biossido d'azoto formatosi nella combustione coll'ossigeno nella spugna di platino, e si trasforma in nitrato o nitrito argentico. D'altra parte le navicelle coll'argento non si possono riscaldare durante la combustione, fino al grado necessario

[1] Gazz. chim. it. XXVII, II, 429.

per scomporre quei due sali, giacchè i sali alogenati d'argento fonderebbero producendo l'adesione della navicella al tubo di vetro. L'errore però può esser tolto assai facilmente riscaldando le navicelle, quando si tolgono dalla canna a combustione, sopra una fiamma Bunsen, fino a fusione del sale alogenico d'argento. Questa operazione si eseguisce senza difficoltà sostenendo la navicella con una semplice pinzetta. La fiamma si colora così, quasi sempre, in verde-gialliccio, colorazione caratteristica degli ossidi d'azoto.

Questa operazione è utile anche in altri casi; così si osserva talvolta, bruciando sostanze anche non azotate, e specialmente quando vi è bromo, che le navicelle di argento prendono un colore nero grigiastro; in questo caso la pesata delle navicelle non riscaldate come si è detto sopra, dà numeri troppo elevati.

Io riscaldo quindi le navicelle in ogni caso e nel modo indicato, dopo la combustione, e verifico poi se, dopo la prima pesata, un nuovo riscaldamento porta una diminuzione di peso. Così le mie determinazioni di alogeni riescono sempre sufficientemente esatte.

Amburgo. 26 Novembre 1897.

Ricerche sulle emanazioni terrestri italiane.

I.

Gas delle terme di Abano, dei soffioni boraciferi della Toscana, gas combustibili dell' Appennino bolognese.

Memoria di R. NASINI,
F. ANDERLINI e R. SALVADORI [1]

(con sette tavole)

(*Giunta il 17 dicembre 1897*).

Introduzione.

Le ricerche che qui esponiamo furono cominciate nel 1894, subito dopo l'annunzio della scoperta dell'argo, prima ancora che venisse pubblicata la Memoria estesa di Lord Rayleigh e del prof. Ramsay, ed ebbero per scopo da principio di isolare l'argo [2] dall'aria e di studiarne per nostra istruzione le proprietà. Poi ci parve di grande interesse di esaminare se l'argo era contenuto nelle emanazioni terrestri, specialmente in quelle ricche di azoto, tra cui le più accessibili a noi erano quelle delle terme di Abano, i gas delle quali già erano stato oggetto di studio per parte del Nasini e dell'Anderlini. Veduto più tardi che in esse l'argo era contenuto in quantità assai notevole formammo il piano di esaminare sistematicamente le emanazioni terrestri italiane allo scopo principalmente di cercarvi l'argo e l'elio, che nel frattempo era stato scoperto, ed eventualmente altri elementi della stessa natura che potessero esservi contenuti.

[1] Debbo dichiarare, sebbene l'indole del lavoro renda questa dichiarazione quasi superflua, che in queste ricerche, io non ho altro merito che quello di averne presa l'iniziativa, di aver dato qualche consiglio sull' indirizzo generale e di averne resa possibile la continuazione, contribuendo sin che ho potuto col mio, per le misere condizioni del mio Istituto, e procurandomi poi l'aiuto dell'Accademia del Lincei. R. Nasini.

[2] Le ragioni per le quali in italiano si deve dire argo e non argon si possono vedere nella Nota di R. Nasini, Argo o Argon (Gazz. chim. ital., tomo XXV, pag. 40).

Il problema si presentava e si presenta del più alto interesse, non dal solo punto di vista della chimica teorica, ma anche per riguardi mineralogici e geologici. Sino ad ora l'argo non si è potuto estrarre da nessun minerale: solo si è intravisto, e non sicuramente, insieme coll'elio nei gas che si estraggono o coll'acido solforico o mediante la diminuzione di pressione da alcuni minerali rari di uranio, di torio, di cerio, da quelli appunto da cui si ricava l'elio: con certezza l'argo non si è avuto che dalla meteorite di Augusta County in Virginia, dove insieme con azoto e con elio si trovava occluso [1]. Nè argo nè elio si sono riscontrati nelle sostanze organiche animali e vegetali. La presenza dell'argo in una emanazione terrestre, sia pure che indicasse soltanto con certezza che in essa era contenuta dell'aria, sia che, col progredire degli studî, potesse essere indizio della derivazione del gas da determinate specie mineralogiche, sia che potesse servire a escludere per esso l'origine organica, sarebbe sempre un dato prezioso per la storia e per la ricerca dell' origine della emanazione. Lo stesso è a dirsi, e con più ragione, dell'elio il quale non si riscontra nell' atmosfera, o almeno solo in tracce talmente esigue che ben si può supporre derivino dalle emanazioni che lo contengono: come è noto esso non si trova che in quei minerali rari di cui sopra abbiamo detto, onde la sua presenza nei gas terrestri costituisce un vero enigma e suggerisce argomenti per importanti studî geologici.

L'eventuale ricerca di nuovi elementi si presentava pure come un problema assai seducente. Se elementi inattivi sul genere dell' argo e dell' elio esistono, nulla di più naturale che cercarli là dove questi due si trovano in quantità più o meno abbondante; e noi sappiamo ormai che alcune emanazioni sono ricche dell'uno e dell'altro gas. È noto ritenersi da molti che altri elementi inattivi debbano esservi: già Lord Rayleigh e il Ramsay non esclusero che l'argo potesse essere un miscuglio di due elementi, ciascuno con molecola monoatomica, uno col peso molecolare di 37, con quello di 82 l'altro; e di un gruppo intero di elementi inattivi,

[1] Recentissimamente il prof. Ramsay trovò l'argo nel Malacone, solfato di zirconio, di Hitterce in Norvegia (v. Ramsay e Morris W. Travers, " The gaseous Constituents of cartaio Minerai Substances and Natural Watres. „ Proceedings Royal Society, febbraio 1897).

il cui peso atomico verrebbe ad essere immediatamente superiore a quello rispettivo degli alogeni, è stata prevista l'esistenza da coloro che vorrebbero applicabile anche a questi elementi inattivi il sistema periodico del Mendeleieff: conati inutili forse, giacchè mancando essi della proprietà fondamentale su cui il sistema stesso è basato, quella di dare origine a combinazioni, potrebbero benissimo non rientrare in un quadro che presuppone come una linea principale la forma di combinazione. Ad ogni modo l'esistenza di altri gas elementari inattivi ci viene fatta supporre anche dagli studî del Runge e del Paschen sullo spettro dell'elio; e sebbene le più recenti ricerche del Ramsay e del Collie abbiano dimostrato che dall'argo e dall'elio per diffusione non si può ricavare che argo ed elio, nondimeno l'ipotesi di mescolanze di gas aventi densità non molto differenti è tutt'altro che esclusa. Non abbiamo poi bisogno di ricordare che non ancora è stato scoperto il coronio, l'elemento ipotetico a cui si attribuisce la riga 1474 K della Corona, della lunghezza di onda di μμ 531,69 e che dovrebbe essere anche più leggero dell'idrogeno.

Pochi paesi come il nostro sono così ricchi di emanazioni gassose naturali, certo nessuno in Europa. Qui da per tutto emanazioni di acido carbonico, qui i gas delle terme euganee, quelli combustibili dell'Appennino bolognese e pistoiese, le Salse dell'Emilia, le emanazioni che si connettono colle sorgenti petrolifere dell'Italia centrale e meridionale, i soffioni boraciferi della Toscana, le sorgenti termominerali delle appendici del Monte Amiata, e poi le manifestazioni endogene presso gli antichi vulcani laziali, le acque Albule di Tivoli, il Bulicame di Viterbo, e finalmente le emanazioni che si collegano coi fenomeni vulcanici attuali, que le del Vesuvio, dei Campi Flegrei, delle isole di Ischia, quelle della Sicilia così svariate, le fumarole sull'Etna e alle falde, le Salinelle di Paternò, il lago dei Palici, le Macalube di Girgenti, quelle delle isole Eolie, dello Stromboli, dell'isola di Vulcano. Come si vede il materiale per il lavoro, se un difetto ha, è quello di essere troppo esuberante, cosicchè era difficile di sapere da dove cominciare, se le ragioni di economia non ci avessero costretto a intraprendere il nostro studio dalle emanazioni più vicine e successivamente passare a quelle più distanti.

Queste nostre emanazioni sono tutt'altro che bene studiate. Le

ricerche più complete e fatte, almeno fino ad un certo punto, secondo un piano prestabilito, si debbono, doloroso a dirsi, a degli stranieri: a Ch. S. C. Deville, che esaminò i gas del Vesuvio, dei Campi Flegrei, della Sicilia, delle isole Eolie ecc., ecc., e al Fouqué e al Gorceix, che studiarono tanto quelli infiammabili dell'Appennino quanto quelli dei soffioni boraciferi: e analisi dei primi gas, di quelli cioè del Vesuvio e dei Campi Flegrei, furono pure fatte dal prof. S. De Luca e con molta accuratezza ed acume dal prof. D. Franco e di quelli della Sicilia dal prof. O. Silvestri e da altri. Ma ricerche sistematiche vere e proprie non si possono chiamare; nella maggior parte dei casi inoltre la raccolta dei gas non fu così accurata, il metodo analitico così preciso da non lasciare dei dubbî sui resultati finali. Un nuovo studio anche dal solo punto di vista analitico sarebbe tutt'altro che fuor di luogo. E un tale studio noi l'avremmo ben volentieri intrapreso se i mezzi ce l'avessero permesso; ma invece ci siamo dovuti limitare, per ogni regione, a raccogliere pochi gas che ci potessero presumibilmente rappresentare la natura dell'emanazione; quei pochi li abbiamo sottoposti ad una analisi accurata; ma da questa analisi isolata a una ricerca sistematica ci corre assai ed a noi ci duole di non averla potuta eseguire, perchè siamo di opinione che, in specie per il Vesuvio, l'Etna e le altre località vulcaniche, simili indagini porterebbero frutti preziosi e quali forse non si prevedono.

La raccolta dei gas fu problema tutt'altro che facile; si trattava di trasportarne grandi quantità e nel tempo stesso bisognava esser certi che dell'aria non penetrasse negli apparecchi durante la raccolta stessa; della qual cosa non si preoccuparono molto altri esperimentatori, limitandosi, in base alle proporzioni relative dell'ossigeno e dell'azoto, a detrarre l'aria dal resultato finale. Ora tutte le volte che il gas esce da polle che si trovano in acqua bollente, o, peggio ancora, dal fondo di caverne o da crepacci nelle roccie, l'impresa è tutt'altro che facile: difficilissima poi quando si ha da fare con gas soffocanti che escono in luoghi quasi inaccessibili, come talora sul Vesuvio. Aggiungasi in molti casi la necessità di evitare il contatto dei gas coll'acqua e di rinunziare perciò al comodo e sicuro riempimento idropneumatico, quella di fare alcuni assorbimenti sul posto, di evitare recipienti di metallo a pareti di ordinaria grossezza dovendosi poi praticare il vuoto negli appa-

rocchi, per non potersi estrarre il gas per spostamento con acqua. Un metodo, che da più parti ci venne suggerito come più pratico, sarebbe stato quello di comprimere il gas in recipienti metallici a fortissime pareti, quali si adoprano per i gas compressi o liquefatti; ma a questo procedimento non abbiamo sin qui ricorso per mancanza degli apparecchi necessarî e anche perchè, tutto considerato, non lo crediamo sempre di facile attuazione.

Fortunatamente il nostro compito ci fu reso assai più facile dalla gentilezza che abbiamo riscontrato in tutti coloro cui appartenevano, o a cui erano affidate, le emanazioni gassose che abbiamo studiato.

Il comm. avv. Giorgio Sacerdoti con squisita gentilezza ci permise ogni lavoro alla sorgente del Monte Irone in Abano, a lui appartenente, e mise a nostra disposizione, per la raccolta, i suoi dipendenti.

A Larderello il conte Florestano di Larderel aveva date le opportune istruzioni perchè fossimo ospitati nel suo palazzo con quella larga e cortese ospitalità che è tradizionale della illustre sua famiglia; e trovammo poi là nel sig. F. Raynaut, direttore generale degli stabilimenti boraciferi, non solo un gentiluomo perfetto e cortesissimo, ma anche un distinto uomo di scienza che prese a cuore i nostri lavori, ci dette consigli utilissimi e ci aiutò con tutti i mezzi che erano a sua disposizione, onde facilissima riuscì la raccolta.

Ai Bagni della Porretta il ch. prof. Giuseppe Ravaglia, direttore delle Terme Porrettane, e di esse così benemerito per lo zelo intelligente e per le pregevoli pubblicazioni, ci fu guida e consigliere prezioso tanto per i gas dei Bagni quanto per quelli del vulcanello di Sasso Cardo: egli pure mise a nostra disposizione tutto quello che poteva occorrerci per renderci più agevola la raccolta.

A tutti questi egregi rendiamo qui le più vive grazie e per noi personalmente e per la scienza che coltiviamo.

Le nostre ricerche hanno proceduto un po' lentamente, causa in parte la natura delle esperienze, in parte la mancanza di mezzi. Sono esperienze assai costose per il grande consumo di gas, che qui a Padova costa anche adesso quaranta centesimi il metro cubo, e di tutto quello che è necessario per avere con sole pile una forte

scarica elettrica per settimane e settimane. Costoso poi il raccoglimento dei gas non solo per le spese di viaggio non indifferenti e per quelle della raccolta, ma anche perchè, volendosi ricercare e dosare l'argo e l'elio, e, eventualmente, nuovi elementi, si è costretti a raccogliere grandi quantità di gas, a fare su larga scala degli assorbimenti sul posto e tutto questo esige un trasporto di grande materiale e quindi una forte spesa. E bene spesso tanto denaro e tanta fatica è resa inutile dalla nessuna cura, diremo anzi dalla vergognosa, che talora sembrerebbe colpevole, trascutezza del personale delle Ferrovie Italiane; cosicchè ben raro e il caso che malgrado l'eccellente imballaggio un buon terzo degli apparecchi e dei recipienti non giunga rotto a destinazione! Il fatto è che ultimate le ricerche che sono il soggetto di questa Memoria noi ci vedevamo costretti a rinunziare a proseguire il nostro lavoro, e così avremmo fatto se l'aiuto datoci dall' Accademia dei Lincei non ci fosse giunto in buon punto. Allorquando nella seduta del 7 febbraio 1897 uno di noi presentò questa Memoria all' Accademia dichiarando che eravamo nella impossibilità di proseguire le ricerche intraprese, su proposta del prof. Cannizzaro, cui tutta l'Accademia annuì, il presidente prof. Brioschi ci concesse intanto un sussidio di lire 500 che ci permise di raccogliere i gas del Vesuvio e dei Campi Flegrei. Ai due uomini illustri, così benemeriti della scienza italiana, porgiamo qui i più vivi ringraziamenti coll'augurio che i nostri studî, da loro favoriti, sieno per riuscire di qualche utilità.

Noi esponiamo le nostre ricerche secondo l'ordine col quale furono eseguite e senza preoccuparci se, nel frattempo, da altri le stesse cose sono state osservate: stampiamo, quasi diremmo integralmente, il nostro libro di Laboratorio: raramente anche facciamo citazioni [1]. Gli apparecchi che descriviamo sono quelli che effettivamente ci hanno servito; alcuni sono del tutto nuovi, altri modificazione, o in peggio o in meglio, di quelli impiegati dal prof. Ramsay e da Lord Rayleigh. Abbiamo creduto opportuno di pubblicare tutto quello che abbiamo fatto e tutto quello che abbiamo

[1] Una eccellente Monografia sull'argo e sull'elio è quella del dott. Martin Mugdan, " Argon und Helium. Zwei neue gasförmige Elemente " (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Stuttgart, 1896). In questa Memoria c'è una rivista completa di tutto quello che è stato fatto sull'argomento sino a verso la metà del 1896.

visto, giacchè, se si eccettuano gli studî sugli spettri tanto dell'argo che dell'elio, nessuno, crediamo, ha rifatta su larga scale la preparazione di questi gas e noi pensiamo che, specialmente ai lettori italiani, non sarà discaro di trovare come si può esperimentalmente procedere in quest'ordine di indagini coi mezzi di cui dispone uno dei nostri Laboratorî. Del rimanente, trattandosi di soggetto tanto importante, e sul quale c'è ancora tanto da lavorare, non crediamo che sia inutile, anche in sè, l'esposizione di fatti coscienziosamente osservati.

Modo di operare e resultati delle esperienze.
Prime esperienze sul gas di Abano (1).

La prima serie di ricerche fu fatta sul gas d'Abano con risultati negativi per l'argo. È però da rilevarsi che il gas della sorgente venne raccolto in gassometri ordinarî nei quali fu conservato lungo tempo (circa due mesi) a contatto dell'acqua. In secondo luogo gli apparati non erano tanto accuratamente disposti da non lasciar qualche dubbio che si fossero verificate fughe, tanto più che avvennero delle rotture di tubi nel corso delle operazioni.

Tuttavia si riuscì a raccogliere un residuo difficilmente assorbibile dal magnesio rovente, anche rinnovato, il quale introdotto in tubo di Geissler con poli di alluminio non diede che lo spettro dell'azoto. Quando furono eseguite queste esperienze (marzo e aprile 1895) non erano comparsi alla luce che i pochi cenni degli sco-

(1) Sino dal luglio 1895 (Atti del R. Ist. Veneto) venne pubblicata da R. Nasini e F. Anderlini una breve Nota, nella quale fu data notizia di qualche risultato delle esperienze istituite sopra le emanazioni gassose naturali di Abano e più tardi, nel novembre 1895, un'altra Nota (Rend. Acc. Lincei) sopra il fatto singolare della comparsa dello spettro dell'azoto nei tubi di Geissler riempiti di argo, dopo che lo spettro di quest'ultimo era sparito, tanto nel caso in cui lo spettro dell'azoto fosse visibile al principio dell'esperienza quanto nei caso contrario. Questo fatto era del tutto nuovo ed avrebbe suggerito ipotesi assai facili a trarsi sulla natura dell'argo rispetto all'azoto, ipotesi che noi però ci astenemmo dal fare avendo già ben visto quante variazioni si hanno negli spettri coi tubi di Geissler. Più tardi il Ramsay e il Collie (Zeitschrift für physikalische Chemie. XIX, 701. Luglio 1896) dimostrarono con bellissime ed estese ricerche su mescolanze di azoto, idrogeno, argo, elio che questo sparire e ricomparire di uno spettro col variare della pressione era un fenomeno generale e stabilirono anche in quale proporzione e a quale pressione si deve trovare un gas perchè possa essere scoperto insieme con altri nei tubi di Geissler.

pritori dell'argo e molto meno si avevano notizie abbastanza precise intorno alla proprietà di reciproca obliterazione degli spettri dei gas mescolati, como fu messo in tanta evidenza più tardi dal Ramsay e dal Collie e perciò non possiamo accertare se il gas delle prime ricerche contenesse dell'argo, come venne posto in dubbio nella Nota preliminare [1] pubblicata, mentre le altre esperienze eseguite su quantità molto maggiori di gas ci diedero risultati positivi per la presenza dell'argo, come verrà in seguito esposto.

Prima perciò di procedere a ulteriori ricerche sulle emanazioni terrestri noi ci occupammo di estrarre l'argo dall'aria di Padova e di studiarlo, e procedemmo anche ad altre esperienze, giustificate ai tempi che le facemmo, sull'azoto ottenuto per via chimica per vedere se da esso, e anche dall'ammoniaca, si poteva per prolungato passaggio della scintilla ottenere un gas che désse lo spettro dell'argo.

Estrazione dell'argo dall'aria.

Furono eseguite due operazioni: nella prima l'aria venne privata dell'ossigeno bruciando dell'alcole sotto una campana; però non tutto l'ossigeno venne eliminato, ma ne rimase un poco; nella seconda l'ossigeno venne eliminato col fosforo.

Lo scopo per cui fu impiegato l'alcole era di vedere se si formava sempre nei tubi a magnesio una sostanza nera che tramanda odore di fosfine a contatto dell'aria; perciò anche il disseccamento venne effettuato coll'acido solforico esclusivamente. La sostanza nera si è formata egualmente e tramandava lo stesso odore fosfinico. Abbandonata all'aria questa sostanza si disaggrega riducendosi in una polvere nerastra senza odore sensibile.

In quasi tutti i tubi si trova del Mg depositato sulle pareti in cristalli accanto all'azoturo giallo-aranciato. Sembra che il magnesio cristallizzato non sia atto ad assorbire l'azoto che con difficoltà. In ogni caso i tubi sono profondamente attaccati e la sostanza nera non si può staccare perchè forma col vetro una massa continua.

Il magnesio venne scaldato nel vuoto per eliminare l'idrogeno

(1) Atti dell'Istituto Veneto, tom. VI.

ed altri gas, che contiene in proporzione ragguardevole, perchè possono giungere a 8-10 c. c. per ogni 20 grammi di metallo in nastri.

L'assorbimento dell'azoto per mezzo del magnesio può essere totale, prolungando sufficientemente il contatto, in modo che nel tubo di Geissler non si manifesta il suo spettro; ciò indica che, se pur vi ha presenza di azoto, esso deve trovarsi al disotto di 0,008 p. $^0/_0$, questo essendo il limite della visibilità del suo spettro nell'argo secondo i dati forniti dal Ramsay e dal Collie.

In questa occasione fu constatato per la seconda volta che la diminuzione del volume del gas che si fa circolare sul magnesio rovente si riduce ad una piccola frazione, ma non cessa totalmente, ed è più sensibile, sembra, quando si rinnova il magnesio.

Come dimostrarono il Ramsay e Lord Rayleigh il nitrogeno si può eliminare, benchè più lentamente, per mezzo dell'ossigeno e della scintilla in presenza della soda o potassa diluite. Per evitare l'inconveniente dello scambio dei gas coll'aria attraverso l'acqua sulla quale vengono conservati qualche tempo, perchè, come è noto, avviene scambio per diffusione fra il gas rinchiuso e l'aria esterna, si fece uso del mercurio, in modo che l'acqua si poteva ridurre a pochi centimetri cubici ed era sottratta inoltre al contratto coll'aria Eliminando poi l'ossigeno eccedente col pirogallato potassico, si può conservare l'argo puro un tempo indefinito.

Esperienze con tubi di Geissler a poli di magnesio (1).

Un tubo di Geissler con poli di magnesio, al quale non venne fatto subire nessun trattamento, fu caricato alla pressione di circa 4 mm. con argo incompletamente depurato dall'azoto.

Il passaggio della scintilla diede luogo a varî fenomeni di luminosità: durante le prime ore il polo negativo si mostrò circondato da una guaina azzurra per circa $^1/_8$; il tubo capillare era di color giallo ranciato ed allo spettroscopio non si vedeva che lo spettro

(1) Queste esperienze sull'assorbimento dell'azoto e poi anche dell'argo per mezzo degli elettrodi di magnesio nei tubi di Geissler furono eseguite nel 1894 e pubblicate da due di noi (Nasini e Anderlini) nel decembre 1895. Due mesi avanti le stesse osservazioni erano state fatte da Troost e Ouvrard.

dell'azoto poco intenso, ma netto, e quello dell'idrogeno che poco dopo scomparve; prolungando il passaggio della corrente, la luminosità azzurra invase tutto il polo negativo e si estese un poco anche al positivo mentre lo spettro si fece più vivo e netto, e allora ricomparvero anche le righe dell'idrogeno, in mezzo alle bande dell'azoto. Continuando la scarica la luminosità azzurra si estese per tutta la lunghezza dei due poli, il tubo capillare assunse una tinta gialla e le righe dell'idrogeno scomparvero.

Fu necessario il passaggio della corrente per altri quattro giorni prima che tutto l'azoto venisse assorbito e si vedesse comparire lo spettro dell'argo. Molto prima però si intravedeva un secondo spettro oltre quello dell'azoto: specialmente le bande azzurre e violette si vedevano solcate da righe sempre più brillanti e nello stesso tempo manifestavasi una diffusione di luminosità che si estendeva gradatamente nel rosso estremo dello spettro dell'azoto, mentre il campo verde era solcato da bande che andavano pure gradatamente diventando più oscure.

La scomparsa dello spettro dell'azoto avvenne infine quasi istantaneamente e fu preceduta da una più intensa e vivissima luminosità gialla pallida del capillare e da un principio di deposizione di specchio metallico nelle vicinanze dei poli. Alla luminosità gialla pallida ne subentrò una rossa carmino e lo spettro dell'argo si mostrò in tutta la sua purezza.

Il riscontro delle righe principali dello spettro che si manifestò venne fatto sulla scorta delle posizioni date in quel torno di tempo da Crookes in via approssimativa [1], e della descrizione, senza però prendere misure causa la mancanza in allora dei mezzi di poterle fare.

Persistendo a far passare la corrente si notò un affievolimento dello spettro dell'argo, scomparvero le due righe rosse mentre i campi rosso e giallo tendevano a diventare continui; poi scomparvero le righe verdi, subentrarono invece le bande dell'azoto mentre persistevano ancora alcune righe azzurre e violette. Ma anche a queste subentrarono le solite bande scanellate dell'azoto, senza traccia di altri spettri. Finalmente avvenne anche la scom-

(1) Lord Rayleigh e W. Ramsay, "L'argo, nuovo componente dell'atmosfera", traduzione di R. Nasini. Gazz. chim. XXV, p. 1a, 1895.

parsa dell'azoto; la scintilla passava con difficoltà ed a tratti, ma nei brevissimi istanti si vedevano però le righe dell'idrogeno, benchè assai poco luminose, insieme a quella del sodio molto deboli.

Dopo la comparsa dello spettro dell'argo la deposizione metallica sulle pareti del tubo si fece assai intensa e finì col dare uno specchio splendente intorno ai due poli. Ciò sta in relazione coll'abbondanza di vapori di magnesio che si svolgono quando l'argo sta per scomparire in modo che le parti allargate del tubo vengono riempite di una intensa colorazione verde e si mostrano evidenti le righe del magnesio.

Un'altra esperienza venne eseguita coll'argo depurato facendolo passare ripetutamente sul magnesio fin che apparentemente non si verificava assorbimento molto evidente. La depurazione ulteriore fu fatta passando il gas sul rame, sull'ossido di rame e sulla calce sodata contenuti in un tubo da combustione congiunto ai tubi di depurazione descritti altrove. Questa volta fu caricato in tubi abbinati, tutti e due con poli di magnesio, riducendo la pressione a 5 mm. Lo spettro osservato fin dal principio del passaggio della corrente non presentò in modo deciso le righe e le bande dell'azoto, ma si videro subito le due righe rosse dell'argo, quelle dell'idrogeno ed una lontana tendenza alle bande scannellate nell'azzurro. In generale fu però uno spettro poco brillante per circa un' ora; dopo il qual tempo lo spettro dell' idrogeno scomparve e quello dell'argo assunse tutta la sua purezza e vivacità; nello stesso tempo incominciò a depositarsi lo specchio metallico che andò aumentando pel passaggio continuato della scintilla. Introducendo una bottiglia di Leida il deposito metallico scompariva intorno al vertice dell'elettrodo positivo, ma tornava a riformarsi togliendo la bottiglia.

Lo stesso fenomeno si manifestava, invertendo i poli, nella parte opposta. Prolungando per molte ore il passaggio della scintilla, la vivacità dello spettro dell'argo si affievolì, si rividero i fenomeni di luminosità già descritti e finalmente si rese evidente lo spettro dell'azoto nel giallo e rosso colla scomparsa delle righe dell' argo in questi campi mentre persisteva qualcuna dell'azzurro e violetto. A questo punto si fece passare la corrente per il secondo tubo nel quale solo lo spettro dell' azoto era visibile e in tutte le sue parti distinto e brillante.

Il passaggio continuato della scintilla determinò, anche in questo

tubo, l'assorbimento completo dell'azoto, e si raggiunse il limite della conducibilità senza che si depositasse specchio metallico. Lo specchio non apparve che forzando la corrente a passare aumentando l'intensità. In tal caso si vedevano a tratti lo righe assai deboli dell'idrogeno e quella del sodio: e lo specchio si formò molto leggero solo dopo varie ore.

Esperienze coll'azoto chimico.

I. L'azoto fu preparato per azione dell'ipobromito sodico sull'urea. L'apparato che servì a questa preparazione riescì alquanto complicato perchè furono prese tutte le misure per eliminare le impurità ed escludere l'aria. Il gas sviluppato in un pallone venne fatto passare per una serie di depuratori contenenti potassa, calce sodata e pomice imbevuta di acido solforico; seguiva un tubo da combustioni con rame metallico ed un rotolo di lamina d'argento per decomporre le sostanze bromurate che eventualmente potevano essere presenti. Oltre a questo doveva passare per un secondo tubo simile con ossido di rame ed in fine attraverso della calce sodata e cloruro di calcio, prima di raccogliersi in un gassometro a mercurio. In tutto il sistema veniva praticato il vuoto e lavato l'apparecchio facendo sviluppare un po' di azoto, ripetendo tale operazione per tre volte prima di raccogliere il gas. Con questo azoto venne caricato un tubo di Geissler doppio con poli di magnesio, facendolo attraversare il depuratore, di cui fu fatta parola antecedentemente, e la pressione fu ridotta a 3 mm. Il passaggio della corrente permise di vedere il solito spettro dell'azoto puro assai vivo e netto, ma dopo circa sette ore incominciò ad indebolirsi ed a comparire lo spettro in righe, che però non ebbe a durare che pochi minuti, perchè i due tubi cessarono di essere conduttori anche rinforzando la corrente. Lo specchio metallico non si depositò che lieve verso la fine e non comparabile a quello che si depositò in seno all'argo, anche alla pressione di 3-4 millimetri e più, colla stessa corrente.

Un secondo tubo spettrale doppio, caricato fino alla pressione di 30 mm., fu sottoposto al passaggio della corrente. L'esperienza perdurò per circa quattrocento ore, ma disgraziatamente, quando

volgeva al termine, il riscaldamento intorno ai poli determinò la rottura del tubo. Durante tutto il tempo che agì la corrente non si osservarono modificazioni rilevanti nelle apparenze dello spettro.

Dall'aspetto che presentava lo spettro e dalla lievissima deposizione dello specchio, non ancora di lucentezza metallica, si arguì che prima dell' esaurimento sarebbe trascorso un numero di ore ragguardevole, perchè la pressione doveva essere tuttora di almeno 4-6 mm.

II. L'esperienza venne continuata con un altro tubo doppio simile al precedente, che fu caricato con azoto preparato dal nitrito potassico, nitrato ammonico e bicromato potassico secondo il metodo del Böttiger (1). Il gas venne depurato passandolo sul rame ed ossido di rame ecc., come il precedente, raccolto in gassometro a mercurio e da questo introdotto nel doppio tubo per mezzo del solito depuratore fino alla pressione di 14 mm., che si ritenne la più conveniente, per evitare un eccessivo prolungamento dell'esperienza.

Il passaggio della corrente durò oltre trecento ore, provocando il solito spettro dell'azoto più o meno netto a seconda dell'intensità della corrente stessa e della pressione, assumendo una vivacità e una purezza assai maggiori verso la fine, segnata dalla mancanza di conduttività dei tubi. Prima di giungere a questo pnnto si manifestarono, come altre volte, dei fenomeni di luminosità prodotti dalla scintilla intorno ai due poli e nel tubo capillare.

La luminosità azzurra, che involse prima per lungo tempo, quando la pressione era elevata, soltanto l'estremità del polo negativo, si estese di mano in mano, quando diminuì, a tutto il filo che costituiva il polo negativo e nello stesso tempo invase ancho il positivo che finì esso pure coll'esserne del tutto circondato, fino al punto di inserzione, benchè più lentamente del polo opposto. L'aumentata intensità luminosa della scintilla nel tubo capillare e dello spettro fu accompagnata da fenomeni di luminosità intorno ai due poli che precedettero la cessazione della conduttività.

In tutte e due le esperienze condotte a termine le due camere contenenti i poli manifestarono una fluorescenza stratificata, verde-azzurra alle due estremità dei poli e aranciata verso la base; ma

(1) Graham Ott's Lehrb. d. Chem. V. Aufl. 2. Bd. 12

a questa subentrò una fluorescenza azzurra alla base, mentre superiormente tendeva al verde, dovuta probabilmente alla volatilizzazione del magnesio. Ad un tratto la luminosità della scintilla nel capillare del giallo pallido passò al rosso e lo spettro si riempì di righe brillanti e numerose, ma durò così pochi istanti chc non lasciò il tempo di percorrere tutto lo spettro dal violetto, in quel momento in vista, fino al rosso, in modo che quando questo campo dopo alcuni secondi fu visibile, lo spettro era tanto debole da non potersi più rilevare, con qualche sicurezza, le righe rimaste. Fra quelle brillanti del principio non furono viste le due righe rosse dell'argo. È probabile che il grande numero di righe che si manifestarono fosse dovuto a più sostanze.

Da queste esperienze risulta che lo spettro dell'azoto non viene sensibilmente modificato per la prolungata azione della corrente elettrica e le poche alterazioni osservate trovano la più probabile spiegazione nella variabilità della corrente e della pressione.

Affinchè l' assorbimento dell' azoto avvenisse con lentezza, allo scopo di far subire a questo corpo l' azione prolungata dell' elettricità, vennero date ai tubi delle forme e dimensioni che parvero le più opportune, e il gas vi fu introdotto sotto una pressione sufficientemente elevata.

La lunghezza totale dei tubi era di 28 centimetri, dei quali 68 mill. occupati dal capillare del diametro interno di mm. 1,3 La parte sporgente dei poli di magnesio era di 65 mm., e questi erano collocati in modo che le estremità libere distavano di circa 11 cent.

Azione della scintilla elettrica sull'ammoniaca fra poli di palladio.

Dalle esperienze sull'azoto puro risultò che su di esso la scintilla elettrica non esercita influenze tali da modificarne lo spettro. Restava a vedersi se, per avventura, uno dei composti più semplici dell'azoto avrebbe potuto fornire quest' ultimo corpo per la sua decomposizione, operata dalla scintilla stessa, aiutata dall'influenza di elettrodi di metalli scelti opportunamente, e, nel caso che tale decomposizione si fosse effettuata, verificare se avvenivano modificazioni di spettri.

Per eseguire l' esperienza fu allestito un doppio tubo, uno con

poli di palladio, l'altro con poli d'alluminio che si caricò con ammoniaca. Era necessario che l'ammoniaca fosse pura e secca, perciò si ricorse al cloruro d'argento ammoniacale come sorgente del gas. La preparazione di questo composto fu eseguita coll'introdurre circa 100 grammi di cloruro di argento puro e bianco, seccato in una stufa ad aria prima, poi nel tubo stesso scaldato a 120°, praticando il vuoto. Naturalmente il tubo era coperto completamente con più doppi di carta nera per sottrarre il sale d'argento all'influenza della luce.

La forma di questo tubo era affatto simile a quella del noto tubo di Liebig per seccare le sostanze in corrente di gas o di aria. Quando il cloruro di argento fu perfettamente secco si fece passare fino a rifiuto su di esso una corrente di gas ammoniaco seccato sulla potassa fusa contenuta in una serie dei soliti tubi.

Il caricamento dei tubi abbinati coll'ammoniaca si effettuò col gas più che fosse possibile seccato, e per ottenere ciò si costrinse a percorrere un lungo tragitto sulla potassa fusa e secca. Fu perciò costruito un depuratore affatto simile a quello già descritto per la depurazione dei gas, soltanto che in luogo di varie sostanze depuranti fu introdotta della potassa fusa in pezzetti che venne scaldata a lungo fra 120°-150° nello stesso apparato, mentre veniva praticato il vuoto colla pompa a mercurio, alla quale era saldato autogenicamente, mediante un tubo sul quale erano saldati i tubi spettrali essi pure scaldati mentre si praticava il vuoto, come si fece anche in altre occasioni. Allorquando il tutto si ritenne ben secco venne fatta la congiunzione, mediante saldatura autogenica, coll'apparecchio contenente il cloruro d'argento ammoniacale, di cui uno dei tubi laterali fu chiuso alla lampada, e si fece agire la pompa. Benchè non vi fosse nessuna congiunzione all'infuori di quelle praticate autogenicamente non si riescì ad ottenere una pressione inferiore a circa 37 mm. [1] Fu scaldato allora il tubo

[1] Crediamo non del tutto superfluo di segnalare quanto segue, intorno alla dissociazione che subisce il cloruro di argento ammoniacale a bassa temperatura col diminuire della pressione, dissociazione già studiata dall' Isambert e dal Horstmann. Come sopra è detto quando si pratica il vuoto in un apparecchio in cui sia contenuto questo composto, la pressione minima che si raggiunge si aggira intorno a 87 mm. essendo la temperatura poco discosta dai 18°. Se a questo punto si sospende l'azione della pompa la pressione ascende a 56 mm. e resta stazionaria. Nel nostro apparecchio il composto argentico-ammoniacale

con cloruro d'argento per porzioni in modo di far svolgere lentamente deli' ammoniaca, che poi veniva estratta colla pompa; ciò allo scopo di eliminare le traccio ultime di aria dall'apparato.

Per poter raggiungere delle pressioni determinate nelle due paia di tubi abbinati fissati alla pompa, fu staccato l'apparecchio col cloruro d'argento facendo uso della lampada in modo da ottenere la chiusura ermetica del depuratore a potassa, poi si fece agire la pompa fin che la pressione fu ridotta a 10 mm. ed allora si staccò un primo tubo spettrale; il secondo fu staccato quando la pressione discese a 4 mm.

Fatta passare la scintilla nel tubo a poli di palladio sotto la pressione di 4 mm. si manifestò brillante lo spettro dell' ammoniaca, solcato dalle righe dell' idrogeno assai vive. Il passaggio continuato della scintilla non provocò nessun cambiamento dello aspetto dello spettro durante circa 18 ore, al cui termine cessò ogni conduttività.

L'identico spettro si manifestò anche fra i poli di alluminio. In questa esperienza restò dimostrata la rapidità di assorbimento dei poli di palladio, intorno ai quali si depositò, sulle pareti, un denso specchio metallico.

Comparativamente assai più lungo fu il lasso di tempo trascorso per il totale esaurimento del tubo a 10 mm. di pressione perchè richiese circa 9 giorni di passaggio della scintilla. Anche in questo caso non si osservò nessun cambiamento sensibile dello spettro, che riuscì più o meno brillante in rapporto alla pressione; per il resto le cose procedettero come pel tubo precedente.

A quanto sembra l'ammoniaca viene assorbita integralmente dal palladio nelle condizioni sopra esposte, perchè non si può attribuire a decomposizione dell'ammoniaca stessa la presenza dell'idrogeno il quale senza dubbio indica la presenza dell' acqua, perchè la potassa è impotente a trattenerla in modo completo ad onta che si sia cercato di usare tutte le precauzioni per raggiungere questo scopo. Del resto è già noto quanta difficoltà presenti il gas ammoniaco per essere liberato dalle ultime traccio di acqua.

si trovava disteso in uno strato di 36 cent. di cui una porzione fu scaldata fino ad esaurimento per modo che si raggiunsero 300 mm. di pressione. Lasciando allora raffreddare il tubo si verificò un rapido assorbimento al principio mentre la pressione diminuiva in proporzione fino a raggiungere 65 mm.

Esperienze ulteriori sul gas del Monte Irone in Abano.

Il gas esce sotto forma di grosse bolle insieme coll' acqua minerale ad una temperatura di 78° ed è quindi accompagnato da molto vapore di acqua. La sua quantità è di circa tre mila litri all'ora. Contiene delle quantità variabili di anidride carbonica, di acido solfidrico, di gas idrocarburati (metano quasi in totalità) e dal 72 al 75 p. $^0/_0$ di gas inassorbibili coi metodi eudiometrici, ritenuti quindi per azoto.

Le analisi endiometriche che qui riferiamo mostrano la variabilità della composizione di questo gas. Un'analisi di G. Bizio [1] eseguita nel 1877 gli diede:

Idrogeno solforato	0,20
Anidride carbonica	15,44
Ossigeno	0,25
Metano	11,89
Azoto	72,22

Altre due analisi eseguite in questo Istituto [2] sul gas raccolto il 31 genn. (I) ed il 1° marzo 1894 (II) diedero:

	I	II
Idrogeno solforato	1,13	2,00
Anidride carbonica. . . .	10,73	12,20
Ossigeno	0,40	2,80
Metano.	12,00	8,30
Azoto	75,74	74,70

Il gas fu raccolto il 25 marzo 1896 in gassometri di vetro costituiti di tubi del diametro di 45 a 50 mm. di una capacità che variava dai 700 ai 1200 cc. e terminati alle due estremità da strozzature che li rendevano atti alla chiusura colla lampada.

(1) " Analisi chimica delle acque Euganee „, Venezia, 1877, tip. Antonelli.

(2) Nasini R. e Anderlini F., " Analisi dell'acqua del Monte Irone in Abano „. Padova, 1894, tip. Crescini.

Per evitare il trasporto di un grande volume di gas inutile fu fatta una prima depurazione sul luogo stesso della sorgente. A tale uopo si eliminò la maggior parte dell'acqua facendo passare il gas per un serpentino di piombo fissato ad una bottiglia a due colli, destinata a raccogliere l'acqua, congiunta a due bottiglie di lavaggio con acido solforico seguite da un grande cilindro di zinco di un metro di lunghezza e 10 cent. di larghezza, pieno di calce sodata, congiunto a sua volta coi serbatoi di vetro riuniti fra loro per mezzo di tubi di gomma. L'aria venne espulsa, come da tutto il resto del sistema, per spostamento. All' estremità dell' ultimo tubo si collocò una bottiglia con acido solforico per mantenere nell'interno un po' di pressione ed escludere l'aria totalmente, durante la chiusura dei tubi. Il gas fu guidato nell'apparato coprendo le polle gassose con un grande cono di metallo che portava al vertice saldato un tubo di piombo, e venne mantenuto al posto caricandolo con pietre collocate all' esterno. Facilmente si ottenne una pressione sufficiente per vincere quella opposta dai vasi lavatori e da quello terminale, perchè le polle gassose e liquide escono dal fondo roccioso di un bacino naturale al disotto di uno strato d'acqua di circa 80 centimetri. Quando, dopo circa quattro ore di passaggio, si fu sicuri dell' espulsione di tutta l' aria, si chiusero alla lampada tutti i serbatoi incominciando dall'ultimo.

In Laboratorio il gas fu sottoposto ai soliti trattamenti, passaggio cioè sul rame, sull'ossido di rame e sul magnesio nell'apparato che verrà più tardi descritto.

Quando tutto il gas che si volle esperimentare fu introdotto nell' apparato si sostituì all' ultimo serbatoio un gassometro e fu fatto circolare fin che il suo volume lo permetteva, in modo che si giunse alla completa combustione degli idrocarburi ed all' assorbimento della massima parte dell' azoto. A questo punto tutto il gas venne richiamato in uno solo dei gassometri e fatto circolare sul magnesio, contenuto in un tubo alle cui estremità furono congiunti il gassometro sopra accennato, ed un secondo gassometro alla estremità opposta. Ridotto il volume a circa 103 cc. fu mescolato con $^1/_2$ voi. di ossigeno e sottoposto all'azione della scintilla, la quale non determinò che un lievissimo assorbimento in sul principio, restando invariato il volume per circa sei ore di azione.

Introdotto il gas residuo in un tubo doppio di Geissler l'uno eon poli di magnesio, l'altro con poli di alluminio, facendolo attraversare il solito depuratore, ed esaminato allo spettroscopio diede subito lo spettro dell'argo senza traccia dello spettro dell' azoto; però era inquinato di idrogeno, la cui presenza fu già spiegata altrove.

Fatta agire la corrente elettrica senza interruzione per molte ore, quando lo spettro incominciò ad illanguidire, segno del non lontano esaurimento, il tubo si ruppe, al solito, in vicinanza di uno dei poli. In tutto il tempo che durò l'esperienza non si scoprì nessuna riga estranea all'argo, dopo scomparso l'idrogeno.

Siccome non era improbabile la presenza dell'elio si cercò di arricchire il residuo di questo ultimo corpo approfittando della notevole solubilità dell'argo nell'acqua e della poca dell'elio. Perciò l'argo rimasto venne agitato ripetute volte con acqua che, in causa della temperatura elevata esterna si dovette raffreddare con ghiaccio, fin che il volume primitivo del gas fu ridotto a circa la metà. Introdotto depurato in tubi abbinati, uno con poli di magnesio e l'altro di alluminio, diede subito lo spettro dell'argo senza traccie di azoto, ma con idrogeno, il quale però scomparve dopo qualche ora. Intercalando una bottiglia di Leida non si manifestò che il solo spettro secondario dell'argo. Trascorse circa trentasei ore del passaggio della corrente senza bottiglia di Leida, intercalatavi questa, si vide comparire una riga brillante gialla corrispondente alla lunghezza d'onda 587,49, vicinissima alle due del sodio espressamente osservate insieme pel confronto. In nessun' altra regione dello spettro fu possibile distinguere altre righe all'infuori di quelle date dall'argo colla bottiglia.

Da talune esperienze eseguite precedentemente si aveva argomento per ritenere che difficilmente si sarebbe riesciti a separare l'argo dall' elio coi poli di magnesio come si può fare dell' argo dall'azoto, perciò il passaggio della scintilla si effettuò col tubo a poli di alluminio, il qual metallo assorbe pure l'argo, benchè più lentamente assai del magnesio, nella speranza che avesse meno efficacia assorbente per l'elio.

Dal momento in cui si vide comparire la riga gialla D_3 dell'elio fino all' esaurimento trascorsero presso a poco settantasei ore di azione della corrente elettrica, delle quali circa diciotto ore con

la bottiglia di Leida. In tutto questo tempo lo spettro dell' elio non si manifestò che colla bottiglia per la sola D_3 e soltanto per istanti brevissimi si ebbe accenno a qualche riga azzurra, fra quelle dell' argo, che sembrava corrispondessero alle posizioni di quelle dell'elio. Senza bottiglia anche la D_3 non si potò vedere che verso la fine; essa compariva assai debole ed a tratti, ma costantemente insieme collo spettro dell' argo che persistette fino allo esaurimento, per modo che non si rese possibile la separazione dei due corpi nemmeno coi poli di alluminio.

La ricomparsa dell'idrogeno ebbe luogo dopo l'esaurimento, forzando la scintilla a passare mediante la bottiglia ed aumentando la forza della corrente. Anche l' azoto non fece la sua comparsa che per brevissimi secondi, ammettendo dovuto ad esso un accenno a diffusione di luminosità nel rosso e giallo e qualche embrione di scannellatura negli altri campi. La fluorescenza intorno ai poli non presentò le svariate tinte osservate altre volte coi poli di magnesio; essa era biancastra con un po' d' azzurrognolo alla base dei poli.

Da questa esperienza risulta che l'assorbimento dell'argo e dell' elio per mezzo del magnesio e dell' alluminio nei tubi spettrali avviene pressochè simultaneamente e che non si può effettuarne la separazione per questa via.

La deposizione dello specchio metallico sulle pareti dei tubi in vicinanza dei poli avviene tanto per quelli di magnesio, quanto per quelli di alluminio, tuttavia quest'ultimo metallo agisce molto più lentamente del magnesio.,

Nel gas di questa emanazione l' argo vi è contenuto presso a poco nella proporzione di uno e mezzo per 100 del gas naturale e di circa il 2 per 100 dell'azoto in esso contenuto.

In quanto all'elio non si potò che semplicemente riconoscerlo.

Gas dei soffioni boraciferi della Toscana [1].

La raccolta dei gas fu fatta ai soffioni boraciferi di Larderello nei giorni 20, 21 e 22 luglio 1896.

[1] La maggior parte delle esperienze relative a questi gas sono state eseguite dal sig. R. Salvadori. R. Nasini, F. Anderlini.

Per quanto riguarda la storia dei soffioni e la descrizione delle località non è il caso di farne qui parola perchè già abbastanza estesamente ne scrisse il Meneghini nella sua pregevolissima Memoria, *L'acido borico in Italia.*

Basterà accennare come questi soffioni di rado oggi vengano alla luce spontaneamente, poichè si va a cercarli facendo dei fori con la trivella nei diversi punti del suolo. Le profondità alle quali si deve spingere la trivella per raggiungere il vapore variano da sei a settanta metri; il vapore viene condotto all'esterno per mezzo di tubi di ferro nell'identico modo che si pratica per i pozzi tubulari per l'acqua.

Ogni condottura, alla cui estremità superiore si applica una valvola per lasciar passare o no il vapore, porta ai lati alcuni altri tubi sia per condurre il vapore ricco di acido borico nel lagone vicino, sia per condurre altrove il gas, che si libera dal vapor d'acqua, facendolo attraversare un grande refrigerante.

Come ben si comprende non si può più parlare di soffioni coperti come erano ancora in uso nel tempo in cui il Meneghini fece i suoi studi sui soffioni della Toscana. Attualmente esiste a Larderello uno di tali soffioni coperti che si conserva come memoria di un uso che non esiste più.

La disposizione attuale della condottura dei vapori e gas a Larderello non poteva riuscire per noi più comoda e la raccolta del gas più sicura e scevra di pericoli di introdurre aria esterna nei serbatoi destinati al suo trasporto.

Le qui annesse figure possono dare una idea esatta del modo della raccolta. La figura *a* (tavola VI) rappresenta il soffione di vapore raccolto dal tubo di ferro *S* che porta la valvola *V* e fra gli altri il tubo di ferro *B* che trasporta il vapore nel refrigerante (v. fig. *b*. tavola I), dove si condensa l'acqua; il gas si può far uscire regolando il rubinetto *B*, farlo attraversare un apparecchio contenente della miscela di Laming *L* e poi le diverse bottiglie per assorbire l'acido carbonico, infine raccoglierlo nella damigiana *O*.

La raccolta del gas naturale che doveva servire per l'analisi fu fatta entro tubi di vetro della lunghezza di circa 70 cm. e del diametro di 5–6 cm. assottigliati all'estremità; questi si mettono in comunicazione coll'orifizio del tubo di uscita interponendo an-

cora un refrigerante per condensare il vapor d'acqua: dopo avere lasciato passare il gas per molto tempo in modo che l'aria venisse completamente spostata si chiudevano alia lampada le due estremità incominciando dall'ultimo tubo. Con lo stesso metodo di spostamento d'aria fu raccolta una damigiana della capacità di circa 45 litri. Il tappo a due fori coi tubi relativi che chiudeva l'imboccatura della damigiana era di gomma e saldato al vetro con mastice di cautciù. L'estremità esterna dei due tubi di vetro venne chiusa con pezzi di tubo di gomma a tenuta perfetta.

Allo scopo di avere una maggior scorta di gas inassorbibile dalla potassa per le ricerche sul residuo, a dir vero piccolo, in altre due damigiane si raccolse il gas previamente fatto passare a traverso un apparato con miscela di Laming per trattenere l'acido solfidrico, mentre l'acido carbonico venne, per la massima parte, trattenuto dalla calce in poltiglia liquida contenuta in un grande recipiente; e si riempì anche di latte di calce la damigiana in cui si faceva la raccolta, che si capovolgeva sopra una tinozza contenente pure latte di calce: in questo modo si aveva un assorbimento assai efficace di anidride carbonica: occorse circa una mezza giornata per raccogliere cinquanta litri di gas.

Analisi dei gas [1].

Una analisi preliminare qualitativa ci aveva assicurati della assenza degli idrocarburi non saturi, e dell'ossido di carbonio, non avendo assorbimento alcuno nè con l'acido solforico fumante uè con il cloruro rameoso in soluzione ammoniacale.

L'analisi quantitativa fu fatta secondo i ben noti metodi di Bunsen, seguendo le norme esposte nel suo classico libro *Gasometrische Methoden*, 2ª ediz., 1877.

L'eudiometro diviso in 500 mm. fu calibrato secondo il metodo di Bunsen; fu pure determinato l'errore dovuto al menisco, il quale corrispondeva a 0,6; le letture poi erano fatte mediante un catetometro che dava il 50/esimo di mm.

Quanto al processo analitico può riassumersi brevemente così:

[1] I metodi qui descritti sono quelli che ci hanno servito anche per l'analisi di tutti gli altri gas.

Disseccazione del gas introdotto nell'eudiometro, mediante una pallottola di acido fosforico (ottenuta intingendo e lasciando raffreddare l'estremità di un filo di platino piegato ad occhiello nell'acido metafosforico fuso);

Assorbimento dell' acido solfidrico, per mezzo di una pallottola di biossido di manganese tagliata fuori da una massa compatta cristallina di biossido;

Assorbimento dell'acido carbonico con una pallottola a potassa;

Determinazione dell'idrogeno e metano, mediante mescolanza con ossigeno, e detonazione e successivo assorbimento dell'acqua e dell'acido carbonico;

Determinazione del residuo per differenza.

Quanto alla misura, essa consisteva nella lettura del livello del mercurio entro l' eudiometro e dentro la vaschetta, lettura della pressione ambiente e della temperatura. I volumi sono sempre riferiti al gas secco, alla pressione di 760 mm. e alla temperatura di 0^0; cioè sono stati calcolati secondo la formule:

$$V_0^{760} = \frac{(V_t + m)\,(B - b)}{(1 + 0{,}00366.t)\,760}$$

dove V_t = volume letto e corretto rispetto alla calibrazione;
m = correzione dovuta al menisco, in questo caso eguale a 0,6;
B = pressione atmosferica;
b = altezza della colonna del mercurio entro l'eudiometro.

Il gas, della cui analisi qui sotto diamo i risultati, è quello della sorgente così detta del Casotto o soffione n. 175 raccolto il 21 luglio 1895.

In 100 parti di gas secco si trovano:

Acido solfidrico	2,07
„ carbonico.	92,80
Idrogeno	2,60
Metano.	1,40
Ossigeno ?	1,08
Residuo	1,08

Per il campione di gas raccolto dal soffione così detto dei Tini si fece l'analisi col metodo di Hempel (Hempel, *Gasanalytische Methoden*. Braunschweig, 1890).

Su 100 parti di gas si trovò:

Acido solfidrico	2,0
„ carbonico	92,0
Metano	1,9
Idrogeno.	2,4
Ossigeno.	0,2
Residuo	1,5

L'aumento nell'ossigeno e azoto dipende probabilissimamente dalla piccola quantità d'aria che difficilmente si evita di introdurre nella buretta con questo metodo; tanto che si può ammettere, che le due sorgenti di gas hanno una composizione eguale, e che si mantiene relativamente costante, come si può vedere facendo un confronto con le analisi antecedenti del Payen ([1]), S. Claire Deville ([2]), Fouché e Gorceix ([3]).

Per le ricerche sul residuo si adoperò il gas della damigiana dove fu raccolto per spostamento d'aria.

Dopo averlo privato dell'acido solfidrico e carbonico, facendoli assorbire della calce sodata, e dell'idrogeno per mezzo della detonazione nell'apparecchio descritto altrove, il residuo inassorbibile, addizionato di ossigeno, si sottopose alle scariche elettriche in presenza della potassa, nel solito pallone con poli mobili, fino a non aver più assorbimento. Eliminato l'eccesso di ossigeno con l'acido pirogallico, si ebbe un piccolo residuo, circa 4 cc., col quale si riempì un tubo di Geissler doppio, naturalmente dopo averlo fatto passare sul rame rovente, sull'ossido di rame, calce sodata, anidride fosforica.

La pressione alla quale fu introdotto il gas era di circa 3 mm.

Uno dei tnbi di Geissler aveva gli elettrodi di alluminio, l'altro

([1]) Payen, Ann. Chim. et Phys., serie 3ª, vol. XXVII, 248.

([2]) Ch. S. Claire Deville et Leblanc, Comptes Rendus, XLV, 750.

([3]) Fouché et Gorceix, Boll. R. Comitato geol., 1872, n. 5-6; oppure, Ann. des Sciences géol., IX, 2, 343.

di magnesio; tostochè si fece passare la scintilla nel tubo a elettrodi di magnesio, si ebbe ad osservare uno spettro complesso e confuso. Dell'argo si vedevano nettamente le due righe rosse caratteristiche e le violette assai brillanti; ma eranvi assai brillanti quelle dell'idrogeno, quelle del mercurio, ed alcune bande verdi dovute agli idrocarburi. La presenza di questi corpi evidentemente era dovuta ad una imperfetta depurazione, stante l'esiguo volume di gas disponibile.

Ma dopo breve tempo da che passava la scintilla cominciarono a ravvivarsi le righe violette dell'argo e indebolirsi sempre più rapidamente le bande verdi, fra le quali si vedevano comparire, prima a tratti, poi persistentemente, delle righe verdi brillanti, le quali finirono col delinearsi nettamente nei due gruppi caratteristici dello spettro dell'argo.

Anche quelle del mercurio sparirono rapidamente; ultime a sparire furono quelle dell'idrogeno; intanto altre righe si facevauo più visibili nello spettro, fino a che si ebbe lo spettro rosso dell'argo in righe brillanti.

È notevole come l'apparsa dello spettro dell'argo sia stata contemporanea al cambiamento rapido del colore della scintilla, e a un deposito di specchio metallico di magnesio sulle pareti dei tubi, preceduto da una magnifica colorazione verde della scintilla agli elettrodi.

Si fece passare la scintilla nel tubo di Geissler a elettrodi di alluminio e dopo brevi istanti si ebbe qui pure lo spettro doll'argo, di cui furono rilevate le seguenti righe: fra queste apparve in principio assai dubbia, poi brillante per un istante la riga D_3 dell'elio: tali righe furono viste senza interporre la bottiglia di Leida:

	Scala	Lunghezza d'onda [1]	
Rosso	27,5	765	!
	31,5	750,5	!
	35	738	!

[1] Il segno (!) indica che la riga è poco brillante, (!!) che è brillante e (!!!) che è brillantissima. I numeri, che indicano la posizione sulla scala, si riferiscono alla scala fotografata di cui si parla nel capitolo: *Apparecchi spettrali e misure relative.*

	Scala	Lunghezza d'onda	
Rosso	38	726,5	!
	42	715	! (*a*)
	46	705,5	!!!
	49,5	696	!!!
	53	684,8	!
	57,5	675	!
	60,5	666,5	!
	63	662,5	!
	65,5	656,5	Idrogeno !
	72	640,5	!
	73,5	637,5	!
Aranciato	77	629,5	!
	81,5	621	!
	85	617	!
	85	614,5	!
	87,5	609,5	!
	90	606	!
	91	604	!
	91,5	603	!!
	93	601	! (*a*)
	94,5	598	! (*a*)
	97,5	593	!
	98	592,5	!
Giallo	98,8	591	!!
	100	589	!
	101	587,5	debole elio
	102	585,5	!
	103,5	583,5	!
	105,5	579,8	!
	107,5	577	!
	105	575	!
	110,5	572,5	!
	114	568	!
Verde	116	565	!!

(*a*) indica che la riga fu vista solo da Kayser.
(*b*) „ „ „ „ Eder e Valenta.

	Scala	Lunghezza d'onda		
Verde	119,5	561	!!	
	122	557	!	
	123	556	!!	
	127,5	549,5	!!!	
	131	546	!!!	
	131,8	545	!	(*a b*)
	134	542	!	
	149	525,5	!	
	152	522	!	
	155	518,5	!!	
	157,5	516	!!	
	168-170	506-504	!	banda (*a*)
Bleu	188-190	489-497,5	!	" (*a*)
	213,5	470	!	
	225	463	!	
	230	459	!	(*a b*)
Azzurro	243	451	debole	
	244,5	450,2	!!	
	260	444,5	!	
	275	434,5	!!	
	277,5	433,5	!!!	
	284,5	430	!!	
	291	427	!!	
Violetto	292	426,5	!!!	
	294	426	!!!	
	307	420	!!!	
	307,5	419,5	!!	
	309,5	419	!!	
	311	418,5	!	
	317	416	!	
	350	403,5	debole	(*a b*)

Dopo che passò la scintilla per un giorno nel tubo di Geissler, sempre ad elettrodi di magnesio, apparvero le seguenti righe in più:

(*ab*) Indica che la riga fu vista da Kayser ed Eder e Valenta e non da Crookes.

I. M. Eder ond E. Valenta, " Spectralanalytische Untersuchung des Argons ", Wien, 1896.

	101	587,5	elio !	per poco
Verde	127	550,5	!	
	136	539	!	(*b*)
	180	496,5	!	
	188	489	!	(*a*)
	189	488	!	(*a*)
	193,5	484,5	!	(*a*)
	205	476,2	!	(*a b*)
	207	473,5	!	(*a*)
	209	473	!	(*a*)
	258	442,5	!	(*a b*)

Continuando a far passare la scintilla non si verificò alcun altro cambiamento. Disgraziatamente però non si potè continuare fino a completo assorbimento essendosi rotto il tubo.

Rimaneva perciò ancora il dubbio della presenza dell' elio, considerando che l' apparsa della riga D_3 fu quasi momentanea. Ma se si tien nota che l' elio insieme all' argo è appena visibile quando vi si trova nella proporzione del 33 $^0/_0$ alla pressione di 2,5 mm., mentre una parte di argo è visibile in 2000 parti di elio [1]; inoltre che, quando l' argo è in grande eccesso, diminuendo la pressione, lo spettro dell' elio può mostrarsi per pochi istanti [2] è naturale supporre, essendo apparsa la sola riga D_3 per un momento, che l' elio vi era contenuto almeno in una percentuale presso a poco del 33 $^0/_0$, tenuto conto anche che la pressione del gas era di circa 3 mm.

Si pensò allora di eliminare per quanto fosse possibile l' argo, approfittando perciò della solubilità dell'argo nell'acqua (circa 3 $^0/_0$) e della piccola solubilità dell' elio (circa 0,07 $^0/_0$) [3]. Si lasciò a tale scopo il piccolo residuo di gas in contatto con l' acqua bollita per circa due giorni e si ebbe infatti un discreto assorbimento; col residuo si riempì un secondo tubo di Geissler doppio.

Facendo passare la scintilla si osservarono ancora qui prima per poco tempo le righe dell' idrogeno e subito dopo si ottenne

(1) L. N. Collie and William Ramsay, Proceedings of the Royal Society, voi. LIV, p. 257.
(2) S. Friedländer, Zeitschrift für phys. chem., XIX, 1896, p. 664.
(3) Lord Rayleigh, Zeitschrift für phys. chem., XVI, 1896.

uno spettro brillante di argo ed elio insieme, come si è constatato col prisma di confronto con lo spettro dell' argo puro.

Le righe in più osservate sono le seguenti:

Scala	Lunghezza d'onda	Intensità		
45,5	707	debole	elio	
60	668	!	„	
101	587	!!!	„ D_3	
138	537	debole	argo	(*a*)
141	534	„	(¹)	
142	533	„	(¹)	
143	532	„	(¹)	
145	529,5	„	argo	
162,5	511,5	„	„	(*a b*)
170	504,5	!	elio	
174	501	!	elio-argo doppia	
178,5	497	!	argo	(*a*)
185	492	!!	elio	
190	487		„	
192	485,5	!	argo	(*a*)
194	484	!	elio	
200	479,5	!!	elio-argo	
212,5	471	!	elio	
234	456,5	!	„	
250	447	!	„	
263	439,5	!!	argo	(*a*)
265	438,5	!	elio	
267	437,5	!	argo	(*b*)
270	436	!	„	(*a b*)
312	419,5	!	„	
310	418,5	!	„	

Il colore della scintilla era giallo rossastro al primo passare della corrente elettrica, andò poi lentamente colorandosi in rosso;

(¹) Queste tre righe non si trovano registrate nè dal Crookes, nè dal Kayser, nè dall'Eder e Valenta: non può escludersi che non sieno dovute ad impurezze: lo zolfo dà una riga a $\mu\mu$ 534,26 e altra a 532,01, il mercurio ne dà una a 533,43; altre righe vicine si hanno negli spettri in righe dell'azoto e doli'ossigeno. La riga della Corona si trova a 531,68. Quando avremo nuova quantità di gas a nostra disposizione potremo dire qualche cosa di più preciso.

colorazione che durò pochi momenti e diventò rapidamente di colore porpora al comparire dell' argo, e successivamente di color giallo-porpora al comparire dell'elio.

Continuando a far passare la scintilla i due spettri rispettivamente non si modificarono, solo dopo parecchio tempo andarono tutti e due diminuendo di chiarezza fino a rendersi assai poco visibili, mentre si resero visibili ancora, benchè deboli, le righe dell' idrogeno prima della cessazione di conduttività nel tubo.

In 100 parti di gas che rimangono come residuo inassorbibile nell' analisi eudiometrica sono contenute circa 3 parti di argo ed elio, in cui l'elio tenuto calcolo dell' apparsa del suo spettro si troverebbe nella proporzione del 33 $^0/_0$ circa.

L' analisi completa dei gas dei soffioni sarebbe perciò rappresentata dai numeri seguenti;

Per la sorgente n. 1 soffione n. 175.

In 100 parti di gas naturale:

Acido solfidrico	2,070
„ carbonico	92,800
Metano	1,400
Idrogeno	2,600
Ossigeno	0,050
„ azoto	1,048
Argo	0,021
Elio	0,010

Per il soffione così detto dei Tini:

In 100 parti di gas naturale:

Acido solfidrico	2,000
„ carbonico	92,000
Metano	1,900
Idrogeno	2,400
Ossigeno	0,200
„ azoto	1,455
Argo	0,029
Elio	0,014

e in 100 parti di gas non assorbibile dalla potassa in tutti e due i casi:

Azoto	97,00
Argo	2,01
Elio	0,99.

Gas dei Bagni della Porretta.

La raccolta del gas fu fatta nei giorni 4 e 5 ottobre 1896.

Nello stabilimento di bagni della Porretta esiste sempre il getto di gas combustibile, che venne incanalato, di cui una parte serve per la cucina, parte si fa bruciare in un lampione situato in un angolo della piazzetta che si estende davanti allo stabilimento. Stando alle analisi del Fouché e del Gorceix (1) la parte combustibile di questo gas sarebbe formata di metano senza miscuglio di altri gas carburati, tuttavia la prima cosa che ci colpì fu la luminosità della fiamma, abbastanza intensa da poter leggere senza sforzo anche la scrittura manoscritta in lettere minute, e che ci parve quindi superiore alla luminosità emanata dalla fiamma del metano puro.

Tuttavia le analisi non permisero la constatazione, all' infuori del metano, se esistono, di altri idrocarburi.

Un altro fatto ci colpì e fu l' odore di acido solfidrico assai manifesto, mentre risulta dal lavoro del Fouché e del Gorceix che non solo non è stato determinato l' acido solfidrico, ma nemmeno segnalato. Noi ne abbiamo constatato la presenza, anche sul luogo, dal precipitato nero prodotto in una soluzione di acetato di piombo, e dall'annerimento di una moneta d' argento esposta al getto del gas. Del resto le analisi raccolte nel seguente specchietto ne dimostrano, oltre la presenza, le proporzioni insieme a quelle dei vari altri componenti.

Fu esaminato il gas che emana tra le fessure della roccia situate in una piccola caverna, in parte artificiale, la cui imboccatura si trova in un cortiletto interno dello Stabilimento, ed è quello incanalato di cui sopra è fatto cenno, e quello del Vulcanetto di

(1) "Ann. des Sciences Géolog.", IX, 2, 343.

Sasso Cardo di cui viene pure fatto cenno più avanti. L'analisi del primo (I) fu eseguita secondo il metodo di Bunsen ([1]) e quella del secondo col metodo di Hempel ([2]); l'acido solfidrico e carbonico furono determinati insieme viste le esigue quantità d'essi contenute e che, specialmente pel caso nostro, avevano un'importanza secondaria.

In 100 volumi di gas erano contenuti:

	I.	II.
Acido solfidrico	0,48	0,9
„ carbonico	1,36	
Metano	88,49	90,0
Residuo totale	9,67	9,1

Il residuo a sua volta era approssimativamente costituito in 100 volumi di

Azoto	97,0
Argo	3,0

Non fu rinvenuta traccia di ossigeno.

Le nostre analisi pei loro risultati si scostano notevolmente da quelle del Fouché e del Gorceix ([3]), i quali oltre al non far cenno della presenza dell'acido solfidrico, assegnano rispettivamente ai due gas la composizioue seguente:

	I.	II.
Acido carbonico	2,52	1,75
Azoto	1,57	9,55
Gas delle paludi	95,91	88,70
	100,00	100,00

Nelle analisi degli autori francesi risultò presente l'ossigeno, che ritenuto da essi come accidentale, venne sottratto per intiero colla proporzione relativa di azoto, perchè considerato come facente parte dell'aria.

([1]) B. Bunsen, "Gasometrische Methoden", 2. Aufl., Braunschweig, 1877.

([2]) W. Hempel, "Gasanalytische Methoden", 2. Aufl., Braunschweig, 1890.

([3]) Ann. des Sciences Géol., IX, 2, 348.

La composizione dei gas da essi realmente trovata è la seguente:

	I.	II.
Acido carbonico	2,48	1,74
Ossigeno	0,37	0,16
Azoto	2,90	10,07
Metano.	94,24	88,03

Per i bisogni delle ricerche che si aveva in animo di intraprendere su questi gas si rendeva necessaria la raccolta di un volume di circa 200 litri. L'emanazione che meglio si prestava per la sua abbondanza e disposizione era quella dello stabilimento. Si allestirono all'uopo delle damigiane, di circa 35 litri di capacità ognuna, alle cui bocche vennero adattati dei turaccioli di gomma a due fuori con due tubi, uno dei quali arrivava fino al fondo. Sul luogo le damigiane si disposero capovolte, perchè si trattava di raccogliere un gas più leggero dell'aria, e congiunte fra loro con pezzi di tubi di gomma. Per essere sicuri che tutta l'aria dei recipienti era spostata si fece passare il gas per circa sei ore dopo che un saggio, preso all'uscita, si mostrò combustibile senza esplosione. La chiusura dei recipienti fu effettuata col sostituire, ai turaccioli coi tubi, dei turaccioli di gomma pieni intonacati di un mastice di gomma. Questo scambio fu effettuato sotto l'acqua per evitare l'entrata dell'aria.

Pure per spostamento furono riempiti alcuni tubi da 700 a 1200 cc. di capacità con terminazioni affilate e chiusi alla lampada. Questi tubi erano destinati per saggi in piccolo e per le analisi.

In simile guisa venne raccolto il gas che esce dalle fenditure della roccia nella località detta Vulcanetto, situata a circa 250 metri sopra lo stabilimento dei Bagni della Porretta, presso la sommità di un colle detto Sasso Cardo. Esistono ancora in questo luogo i ruderi di una fornace da calce molto primitiva che veniva alimentata dal gas che si era tentato di incanalare alla meglio.

Quivi il gas esce da diversi punti, in forma di getti visibili quando si infiammano, alla base di una massa di roccia e fra la massa detritica che copre in parte la prima. Nel punto ove la fiammata si mostrava più voluminosa, si preparò il terreno al-

l'ingiro in modo da renderlo piano, lasciando lo sfogo del gas nel centro; si coprì il terreno con una poltiglia liquida di cemento e sopra il piano circolare così formato si adattò un grande imbuto che fu accuratamente cementato al suo bordo colla stessa poltiglia. Il collo dell'imbuto, che terminava in un tubo, fu posto in comunicazione con una damigiana ed alcuni tubi da chiudere e dopo qualche ora di passaggio del gas il tutto fu chiuso nel modo sopra descritto.

La pressione esercitata dal gas era assai debole, tuttavia sufficiente per dare indizio del suo passaggio dal gorgoglio attraverso un piccolissimo strato di acqua.

Si ritenne spostata completamente l'aria dopo circa due ore da che un saggio raccolto all'uscita dei serbatoi si mostrò combustibile senza esplosione. L'analisi qui sopra riportata dimostra che l'aria fu totalmente espulsa.

Facilmente si comprende che la eliminazione della ingente massa di gas combustibile per separarne il residuo inerte, che era lo scopo propostoci, doveva riescire una operazione di non piccola entità. Dei due metodi di combustione, quello per esplosione, cioè, e quello coll'ossido di rame, il solo praticabile era quest'ultimo. In pratica la difficoltà di ossidare completamente il gas con questo metodo fu superiore all'aspettativa; esso infatti passò inalterato per circa la metà del suo volume attraverso due tubi pieni di ossido di rame rovente per una lunghezza complessiva di circa 150 centimetri e fu giocoforza ripetere il passaggio più volte. Per non intralciare la presente relazione, intorno ai risultati ottenuti, si omette qui la descrizione dell'apparato e del modo di procedere, delle quali cose verrà trattato in un articolo speciale, come pure in altro articolo verrà esposto ciò che riguarda la combustione per esplosione che fu pure praticata sopra una certa quantità di questo stesso gas.

Il gas residuo ottenuto secondo questo ultimo metodo fu sottoposto all'azione della scintilla in presenza dell'ossigeno fin che non si avvertì diminuzione del volume gasoso. Dopo la eliminazione dell'eccesso di ossigeno rimasero circa 3,5 cc. di residuo che rappresentano il volume definitivo del gas inassorbibile di 1100 cc. del gas naturale sperimentato, corrispondente a poco più del 3 $^0/_0$ dell'azoto contenutovi giusta le analisi eudiometriche su di esso praticate.

Per l'esame spettroscopico il gas fu introdotto in un tubo doppio con poli di magnesio e di alluminio dopo averlo fatto passare a traverso del depuratore di cui venne più volte fatto cenno. Però il volume esiguo di cui si poteva disporre non permise le ripetute lavature di tutto l'apparato e si dovette limitarsi ad un solo riempimento e successiva vuotatura praticando prima il più perfetto vuoto che ci sia stato possibile di raggiungere. Introdotta la porzione di gas rimasta, si ridusse la pressione a 4 mm. a cui venne chiuso e staccato il doppio tubo.

Il passaggio della scintilla mostrò gli spettri dell'argo e dell'azoto insieme, però questo scomparve dopo pochi minuti, il che dimostrò come del secondo corpo fossero contenute soltanto delle tracce.

Il passaggio continuato diede luogo, come il solito, all'assorbimento dell'argo fra i poli di magnesio con deposizione di specchio metallico, ma senza che in questo primo saggio si sia manifestato altro spettro all'infuori di quello dell'argo, anche coll'introduzione della bottiglia di Leida, a nessuna pressione.

Lo spettro presentato dall'argo proveniente da questo gas ci parve che presentasse qualche particolarità.

Combustione del gas dei Bagni della Porretta coll'ossido di rame.

Per procedere alla combustione degli idrocarburi gassosi del gas dei Bagni della Porretta nella quantità rilevante di circa 150 litri si trovò necessario di ricorrere all'ossidazione con ossido di rame che ci sembrò il metodo solo praticabile.

Come altrove fu detto, la descrizione dell'apparato che servì all'esperienza viene rimandata ad altro articolo, tanto più che, come è facile comprendere, l'apparato doveva assumere ragguardevoli dimensioni ed un certo grado di complicazione, per cui la sua descrizione non poteva riescire cosa breve.

Di tutte le esperienze finora eseguite, questa riescì la più dispendiosa per il forte consumo di gas illuminante per l'arroventamento dell'ossido di rame, quella che durò più a lungo e la più penosa per la continua sorveglianza che richiese, le frequenti manovre pel cambio di recipienti, travasi di gas mediante la pompa ecc. in modo che durò non meno di un mese e mezzo di lavoro ininterrotto soltanto la combustione.

Antecedentemente fu tenuto parola della difficoltà di ossidare il gas in esperienza, costituito, giusta l'analisi eudiometrica, di quasi il 90 % di metano, il quale si mostrò molto resistente all'ossidazione a temperatura elevata coll'ossido di rame, in modo da passare in parte inalterato attraverso lunghi strati di ossido. Si è constatato che la presenza del vapore di acqua non ha la minima influenza sull'andamento dell'ossidazione, ma una grandissima e prevalente la velocità di passaggio del gas, che fino ad un certo punto si può dire sta in ragione inversa della quantità di metano che si ossida. Da ciò la necessità di limitare ad un minimum la velocità di passaggio per ottenere un massimo di ossidazione. Si comprende che dovendo prolungare il contatto del gas coll'ossido di rame le cose dovessero procedere con una grande lentezza e quindi fosse necessario un grande consumo di combustibile gassoso per mantenere una temperatura sufficientemente alta.

Un'altra grave perdita di tempo fu causata dalla lentezza di raggiungere il massimo vuoto in uno spazio spesso di oltre 40 litri ad onta dell'aiuto di una pompa ad acqua, colla quale non si riescì mai ad oltrepassare i 10 mm. di pressione. Furono ogni volta necessarî dei giorni intieri di azione di una buona pompa a mercurio prima di scendere sotto il millimetro di pressione nell'interno di tutto il sistema.

Descrizione degli apparecchi impiegati [1]

Apparati per la preparazione dell'argo.

(Tav. I, fig. 1).

Per isolare l'argo dall'aria due metodi furono sperimentati dai suoi scopritori, il prof. Ramsay e Lord Rayleigh, consistenti l'uno nel trasformare l'azoto in composti ossigenati mescolando al gas una quantità sufficiente di ossigeno e facendo attraversare il miscuglio da scintille elettriche; l'altro metodo, che permette la preparazione in grande, è fondato sulla proprietà che ha il ma-

[1] Gli apparecchi sono stati tutti costruiti, e quelli nuovi anche immaginati, dal signor F. Anderlini. R. Nasini, R. Salvadori.

gnesio di assorbire a temperatura alta l' azoto per formare un composto molto stabile, in quelle condizioni, e solido.

L' apparato che descrivono gli autori e di cui danno anche la figura per l' assorbimento col magnesio non è certo molto semplice, ma ciò che ne deve rendere difficile il maneggio è la rigidità, essendo tutte le sue parti di vetro congiunte a saldatura autogenica.

La disposizione data all' apparato dagli autori è del resto giustificata dalla loro preoccupazione di mettersi al coperto di eventuali cause d' errore, trattandosi di dimostrare l' esistenza di un nuovo corpo e del quale non erano ancor note le proprietà.

Affinchè divenisse accessibile anche in questo Istituto la preparazione dell' argo in grande mediante il magnesio si è creduto opportuno di portare alcune modificazioni nel dispositivo dell' apparato sia per renderlo più maneggiabile, pur evitando perdite, sia per renderlo, fino ad un certo punto, continuo nel suo funzionamento, in modo analogo a quello degli autori inglesi.

Quello che fu adottato si può distinguere in due parti principali, una destinata a mettere in movimento il gas, l' altra alla depurazione ed all' assorbimento del nitrogeno per mezzo del magnesio.

Apparato aspirante e premente.

L' organo principale della prima parte dell' apparato è a doppia funzione, cioè aspirante e premente; consiste in due gassometri di dieci litri di capacità disposti in modo che il gas possa passare dall' uno all' altro circolando nella parte dell' apparato destinata all' assorbimento. I due gassometri A e B, tav. I, fig. 1, sono egualmente costruiti; consistono in due cilindri di lamina di rame ciascuno, terminati in due coni, e sono tenuti sospesi mediante due corde entro quattro piedritti, lungo i quali corrono delle guide, per tenerli in posto. All' esterno i due gassometri portano i tubi-livello *i*, *i* graduati onde poter rilevare la misura del volume del gas. Le due corde si avvolgono intorno ad un rocchetto, in senso inverso, di guisa che quando uno dei gasometri si innalza l' altro si abbassa. Il rocchetto è munito di un manubrio e vi è annessa una ruota dentata che permette di mantenere sospesi a

qualunque altezza i due gassometri facendo funzionare un nottolino.

I vertici dei coni opposti di ciascun gassometro terminano superiormente in due tubulature *a*, *a* per l'inserzione di tubi di gomma. Vicino alle tubulature superiori si sono saldati due robinetti *b*, *b'*, posti in comunicazione con due tubi di gomma, con un tubo a tre vie *d*, mentre le tubulature *a* ed *a* comunicano nello stesso modo con altro tubo a tre vie *c* che porta due rubinetti nel braccio orizzontale. Il modo di funzionare del congegno è fondato sulla pressione che esercita una colonna di acqua scendente, di cui è pieno uno dei gassometri, sul gas di cui è pieno l'altro, e sull'aspirazione del gas sul primo per il vuoto che tende a formarsi quando l'acqua sfugge. Cosicchè se per esempio si alza il gassometro A l'acqua discende per il tubo *k* e si fa un certo vuoto mentre quest'acqua stessa esercita una pressione in B, essendo posti in comunicazione i due recipienti per le tubulature *e*, *e'*. Il gas viene spinto nel tubo a robinetto *c* e tenendo aperto il robinetto *l'*, mentre sta chiuso l'altro, *l*, segue la via tracciata dalle freccio, passa, cioè attraverso l'apparato di assorbimento per entrare nel gassometro A, seguendo anche qui la via indicata dalle freccio codate, passando necessariamente pel robinetto *b*, giacchè si tiene chiuso il robinetto *b'* dell'altro gassometro.

La bottiglia a due tubulature G, di circa dieci litri di capacità, è destinata a rifornire di acqua i due gassometri quando, per causa dell'assorbimento, il volume del gas diminuisce, perciò il tubo di gomma K, che congiunge inferiormente i due gassometri è interrotto per l'inserzione del ramo orizzontale del tubo a T, mentre il ramo verticale più lungo va a pescare nell'acqua di cui è completamente piena la bottiglia ed è tenuto fermo da un turacciolo. Oltre che il rifornimento dell'acqua ai gasometri, è necessario mantenere un certo equilibrio di pressione fra l'interno e l'esterno dell'apparato, e a tale scopo è destinato il tubo *h* che è fissato esso pure, mediante un turacciolo, all'altra tubulatura e va a pescare fino al fondo della bottiglia. Questo stesso tubo serve anche ad introdurre dell'acqua quando questa discende sotto un certo livello nella bottiglia.

Siccome nel maneggio di saliscendi dei gassometri qualche goccia

di acqua può entrare inavvertentemente nei tubi di gomma che danno accesso al gas e venire spinta nella parte destinata all'assorbimento, quest'acqua viene trattenuta dai due recipienti m ed m', che precedono, come si vede, il robinetto doppio c e il tubo a tre vie d.

Certamente questo apparato non è troppo semplice, tuttavia il maneggio è facile, perchè basta invertire il livello dei gassometri e la chiusura ed apertura dei robinetti per ottenere l'identico effetto. Infatti il gas entra ed esce dai gassometri seguendo sempre la medesima direzione; ciò che, come si vedrà in seguito, non è privo di qualche importanza.

Invero si era pensato in sulle prime di far uso dell'aspiratore doppio di Regnault, modificandolo opportunamente, ma si è dovuto rinunziarvi sopratutto per la difficoltà del rifornimento dell'acqua e per conseguenza del mantenimento dell'equilibrio della pressione in tutto il sistema. Tuttavia si sta studiando una disposizione per rendere più semplice e meno ingombrante un apparato aspirante e premente di cui verrà data in seguito la descrizione, non appena sarà stato sottoposto alla prova. È evidente poi il vantaggio che presenta l'apparato sopra descritto di poter far circolare il gas indefinitamente sempre a contatto della stessa acqua, senza che questa si trovi esposta all'aria libera, come avviene adoperando i gassometri comuni.

Nella preparazione dell'argo la velocità di efflusso del gas che lo contiene è necessario che sia regolata in modo da raggiungere certi limiti.

Nelle nostre esperienze noi non abbiamo potuto mai raggiungere la velocità assegnata dagli scopritori; quella più conveniente ci parve di dieci litri per ogni tre ore. Col nostro apparato si ottiene poi la regolarità di efflusso del gas semplicemente regolandola per mezzo dei robinetti fin dal principio e poi aumentando gradatamente il dislivello dei gassometri mediante qualche giro della manovella che muove il rocchetto delle corde; manovra che è richiesta ogni mezz'ora circa.

Si dovette rendere la figura schematica perchè una prospettica non sarebbe riescita sufficientemente chiara per la descrizione del modo di funzionare dell'apparato.

Per la stessa ragione non è stato disegnato il sostegno dei

due gassometri, e questi furono rappresentati molto distanti l'uno dall'altro mentre stanno contigui e divisi solo da due piedritti tra cui trovasi fissato il rocchetto, sul quale si avvolgono le corde che tengono sospesi i due gassometri.

La parte dell'apparato che serve all'assorbimento dell'azoto non ha bisogno di lunghe descrizioni, perchè basta l'ispezione della figura per rendersene ragione. La disposizione è quella stessa posta in pratica da Lord Rayleigh e dal prof. Ramsay, salvo qualche accessorio. Il tubo C, di vetro poco fusibile, contiene il magnesio in nastri, il D è per metà pieno di ossido di rame e per l'altra metà di rame metallico sotto forma di fitta rete ravvolta su se stessa, prima ossidata, poi ridotta coll'idrogeno. Precede il tubo con rame ed ossido una bottiglia di lavaggio *g'*, contenente dell'acido solforico, ed ha un doppio uffizio di servire cioè di disseccatore, ma principalmente d'indicatore della velocità di passaggio del gas, proveniente dal gassometro premente. Tra il tubo con rame e quello con magnesio intercedono due apparati di assorbimento *n* ed *n'* contenenti il primo cloruro di calcio, il secondo calce sodata per trattenere l'acqua e l'acido carbonico che si può formare per la combustione d'idrogeno o gas carburati che eventualmente fossero contenuti nel gas che si esamina, prima che questo entri nel tubo C, contenente dei nastri di magnesio, che mette capo al gassometro aspirante. L'apparatino *g* è un indicatore contenente un po' di acido solforico.

Prima di introdurre l'azoto contenente l'argo si praticava il vuoto mediante una pompa a mercurio per assicurarsi della tenuta del sistema, ma sopratutto per eliminare l'idrogeno incluso non solo nel magnesio [1], ma anche nel rame ridotto; e perciò si portavano tutti e due i metalli al rosso nascente continuando l'aspirazione colla pompa.

Solo dopo cessato lo sviluppo dell'idrogeno si faceva entrare il gas dei gassometri portando i due tubi a temperatura alta. Il magnesio non si combina all'azoto che a temperatura molto elevata,

[1] Il magnesio sia in nastri che in fili contiene delle quantità notevoli d'idrogeno e secondo alcuni anche ossido di carbonio ed anidride carbonica. Così pure il rame contiene idrogeno quando si prepara per riduzione dell'ossido lasciandolo raffreddare nell'idrogeno stesso.

e fa quindi necessario far uso di tubi assai resistenti, ma, per quanto fossero di buona qualità, non solo non poterono servire una seconda volta, ma non ci siamo imbattuti che assai di rado in qualche pezzo che abbia resistito, senza fendersi, ad un nuovo riscaldamento ad una volta raffreddato.

Il Ramsay non fa cenno del come abbia proceduto per evitare questo inconveniente; certo è che per far assorbire circa nove litri di azoto non siamo riesciti a poterlo fare mai in meno di sessanta ore. Senza dubbio la rapidità dell'assorbimento dell'azoto per parte del magnesio è subordinata alla temperatura e quindi la qualità dei tubi ha la massima importanza; perciò per evitare la deformazione o, peggio ancora, che vengano perforati per l'attacco del magnesio, fa d'uopo limitare la temperatura a scapito della brevità dell'operazione. L'azione del magnesio sul vetro è talvolta assai profonda ed accade spesso che nei punti più caldi il vetro si gonfia formando delle bolle più o meno estese che finiscono col perforarsi. In quelle porzioni si trovano delle masse bollose, nerastre, dure, ma fragilissime. Benchè si sieno provati tubi di diverse provenienze nessuna qualità offrì una resistenza sufficiente. Per evitare quindi l'attacco dei tubi si dovette moderare la temperatura e per evitare il pericolo di rottura fummo costretti a continuare senza interruzione ogni operazione una volta iniziata, perchè il mutamento di un tubo a magnesio che abbia funzionato per qualche tempo porta con sè la conseguenza della perdita del tubo ed anche di buona parte del magnesio, rimasto inattaccato. Quasi sempre si fece uso di tubi a pareti dello spessore di circa mm. 1,6 caricati della quantità di magnesio un po' più grande di quella necessaria per assorbire dieci litri di azoto (1).

Quando il volume gassoso era ridotto ad un litro circa la circolazione diventava difficile nell'apparato ora descritto. Allora il gas residuo si travasava in un gassometro di vetro a mercurio, seccandolo sull'anidride fosforica. Per eliminare il resto dell'azoto si possono seguire due metodi, il primo di continuare secondo quello ora indicato col magnesio, l'altro per mezzo dell'ossigeno e

(1) Nelle preparazioni ripetute più volte abbiamo verificato l'osservazione di Lord Rayleigh e del Ramsay che in realtà una data quantità di magnesio assorbe meno azoto di quanto il calcolo lascia prevedere, ma senza poter stabilire una regola certa.

la scintilla elettrica. Il primo è molto più rapido e meno costoso del secondo se non si dispone di una forte corrente elettrica, la quale, per Laboratori che non possono servirsi che di pile, è eccessivamente costosa.

È per questo che il primo era preferibile per noi dal lato della rapidità e dell'economia.

Per procedere seoondo il primo metodo si fece uso di un apparato costituito di un tubo poco fusibile che si carica di magnesio, e si tira alle estremità nello stesso modo descritto per il precedente, e si congiunge con una estremità direttamenta col gassometro a mercurio contenente il gas. La estremità opposta del tubo stesso si congiunge col gassometro speciale B, tav. II, fig. 3, di cui verrà fatta parola a parte. Prima d'introdurre il gas nel tubo a magnesio si scalda questo, per privarlo dei gas che contiene occlusi, praticando il vuoto. Quando cessa ogni sviluppo gassoso si riempie col gas contenuto nel gassometro di vetro A della fig. 3, tav. II, che deve essere già congiunto col tubo a magnesio fin da principio: si porta il magnesio al rosso e si fa circolare il gas aprendo il robinetto del gassometro B e *a* fig. 3, mentre si abbassa il serbatoio *f* per dar passaggio al gas che va a raccogliersi in gassometro a mercurio eguale od un po' più piccolo di quello raffigurato io A, fig. 3, che si sostitnisce al serbatoio rappresentato nella fig. 3, tav. II.

In causa dell'assorbimento dell'azoto, il volume del gas può ridursi al punto da non potersi più far circolare: in tal caso si ricorre al pallone coi poli per terminare l'eliminazione dell'azoto. È difficile che con un solo tubo a magnesio si possa eliminare tutto l'azoto per le ragioni già esposte (in nota) antecedentemente, per cui il magnesio deve essere cambiato uno o due volto (1); ed è allora specialmente che riesce utile il gassometro B nell'evitare perdite, perchè si può vuotare completamente tutta la porzione di apparato dal robinetto *b'* al gassometro A e trasportare tutto il gas nel serbatoio *g*, e da questo, volendo, nel gassometro C. Allora

(1) È probabile che la temperatura a cui si porta il magnesio sul principio eserciti la più grande influenza sull'andamento del fenomeno di assorbimento, perchè non tutti i tubi, quando si spezzano, presentano lo stesso aspetto nell'interno; essi contengono dei cristalli di magnesio che tappezzano le pareti, e si è osservato che tanto più compatti ed estesi sono gli strati cristallini e tanto minore fu l'assorbimento.

si può facilmente cambiare il tubo a magnesio, e si può scaldare nel vuoto, come al solito, per espellere il gas, che si svolge, colla pompa. Per evitare ohe tale gas vada a raccogliersi nella campanella *h*, la porzione inferiore ripiegata del tubo di caduta della pompa, essendo staccata e congiunta con un pezzo di tubo di gomma, si può facilmente spostare e farla sboccare all'eeterno della campanella *h*.

Gassometro di trasporto.

(Tav. II.)

Questo apparato è destinato a servire pel travaso di grandi volumi di gas da un recipiente ad un altro, senza dover ricorrere a spostamenti per mezzo di liquidi, facendo uso della pompa a mercurio.

Nella tav. II, fig. 3, è rappresentato un disegno schematico onde poter dare un' idea più chiara del suo funzionamento. Esso è costituito di un serbatoio *g* sormontato da un rubinetto a tre vie, il quale lateralmente porta due rubinetti *b* e *b'*.

Inferiormente vi ha il rubinetto *d* a lume largo, al di sotto del quale termina l'apparato la campanella *h* che si fa pescare in una vaschetta a mercurio *k*. Finalmente alla tubulatura *e* viene congiunto, per mezzo di un tubo di gomma, il serbatoio a mercurio *l*.

Tutto questo apparato viene fissato sopra apposito sostegno, come risulta anche nella figura, e si colloca sul davanti di una pompa a mercurio in modo che la bocca della campanella venga a trovarsi sopra lo sbocco dell'asta discendente della pompa. L'asta alla sua estremità inferiore non è, come al solito, piegata due volte ad angolo, ma termina diritta e vi si applica invece un pezzo di tubo piegato due volte ad angolo e fissato per mezzo d'un pezzo di tubo di gomma all'asta della pompa in modo che questa parte può con facilità venire spostata lateralmente.

Nella figura vi è pure disegnata la parte superiore di una pompa a mercurio E per mostrare in qual modo si possa stabilire la congiunzione di questa coll'apparato ora descritto, ohe, come si vede in questo caso, viene effettuata saldando autogenicamente il tubo a T *i* al braccio che si protende orizzontalmente dal manometro,

che a sua volta si congiunge alla pompa con un sistema di cui in altro articolo viene data la descrizione.

La costruzione dei robinetti presenta qualche particolarità che merita di essere rilevata, non tanto perchè sieno delle vere novità quanto per raccomandarli in vista della sicurezza che offrono nel tenere il vuoto. La fig. 4, tav. II, rappresenta ingrandito a circa due terzi della grandezza naturale il robinetto a tre vie dell'apparato sopra descritto, come pure ingrandita nella stessa proporzione è l'immagine del robinetto del gassometro A. In tutti e due i bordi della capsula sono rialzati in modo che quando il maschio è a posto rimane una vaschetta in cui si versa del mercurio. La fig. 5 rappresenta ingrandito il rubinetto a due vie: è chiuso inferiormente, ed il tragitto del maschio è diagonale. Tale disposizione permette di raggiungere il vuoto più completo possibile colla pompa e mantenerlo pressochè indefinitamente purchè, ben inteso, la costruzione sia accurata e si abbia avuto cura di spalmare con un buon lubrificante il maschio ([1]).

Nel caso che il robinetto non tenga bene, per mancanza di lubrificante, il mercurio viene spinto nei meati, mette sull'avvertenza del difetto e si può facilmente rimediarvi; purchè naturalmente la costruzione non sia troppo difettosa. Simili rubinetti vengono applicati anche ai gassometri a mercurio come quello disegnato nella fig. 3, tav. II, A.

La stessa fig. 3 è stata disegnata in modo da poter dare una idea della maniera di procedere per estrarre un gas da un recipiente qualsiasi, per travasarlo in un altro ed eventualmente farlo anche passare sopra una sostanza atta ad assorbire qualcuno dei suoi componenti. Nella figura è disegnato un tubo che può essere riempito di ossido di rame oppure di magnesio: in tali casi va anche collocato su di un fornello. Quando vi ha produzione di acqua e di anidride carbonica, tra il tubo da combustione ed il gasometro raccoglitore vanno inseriti degli apparecchi di assorbimento. Se si tratta di fare assorbire acido carbonico o solfidrico, o tutti

([1]) Si ottiene un eccellente lubrificante per rubinetti, anche metallici, facendo sciogliere a caldo una parte di gomma elastica naturale in una di vaselina, oppure di olio minerale pesante. Aumentando la proporzione della gomma fino ad 1 $^1/_2$ parte diventa più vischioso e si presta meglio per rubinetti di vetro che devono essere inseriti in apparati a vuoto.

e due assieme, si può disporre in modo analogo un tubo contenente della calce sodata.

Le congiunzioni che non conviene o non si possono fare autogenicamente si fanno con pezzi di tubo di gomma da pompa, spalmando prima le estremità dei tubi di vetro da riunire con mastice di gomma elastica e paraffina, e mentre è ancora ben caldo si infila il tubo di gomma e si fa in modo che le estremità dei tubi di vetro vengano a contatto. Operando con qualche destrezza si ottengono congiunzioni che possono mantenere il vuoto indefinitamente, usando certe cautele che verranno descritte in seguito.

Per mettere in azione l'apparato si incomincia dall'aprire tutti i rubinetti in modo da mettere tutte le parti in comunicazione colla pompa; si abbassa il serbatoio del mercurio *l* più che sia possibile e si fa agire la pompa, avendo cura di spostare l'estremità dell'asta *c* della pompa in modo che sbocchi fuori della campanella *k*. Di mano in mano che l'aria viene espulsa il mercurio sale tanto lungo il tubo di gomma che congiunge il serbatoio *l* col gassometro *g* quanto nella campanella. Quando il mercurio oltrepassa il rubinetto *d* si chiude con una pinzetta il tubo di gomma vicino alla tubulatura *e* per cui allora il mercurio viene aspirato soltanto dalla vaschetta K. Anche il riempimento del gassometro A si effettua nello stesso tempo e nello stesso modo, cioè aspirando il mercurio tenendo abbassato il rispettivo serbatoio *f*. Seguendo questo metodo si ha il grande vantaggio di eliminare dai varî recipienti tutta l'aria che inevitabilmente, sia pure in piccola quantità, rimane aderente alle pareti e viene imprigionata dal mercurio quando questo viene spinto nell'interno, specialmente se il mercurio non è molto puro e le pareti non perfettamente pulite.

Nel serbatoio *g* del gassometro B si fa ascendere il mercurio fino al rubinetto *a*, il quale naturalmente deve avere l'apertura inferiore in comunicazione colla pompa; e siccome l'altezza della colonna di mercurio, partendo dal livello della vaschetta, non è sufficiente a raggiungere il rubinetto *a*, si chiude *d*, si apre la pinzetta che tiene chiuso il tubo di gomma *o* e si alza con cautela il serbatoio *l* finchè il mercurio raggiunge il rubinetto superiore *a*: allora si chiude la pinzetta e si mette in posizione il rubinetto *a* per stabilire la comunicazione fra la pompa ed il serbatoio C per estrarre l'aria che ancora vi rimane. Quando tutta l'aria è stata

espulsa, si chiude il rubinetto *a* da quella parte e si rompe la punta del serbatoio C che si trova chiusa nel tubo di gomma di congiunzione. Aprendo il robinetto con qualche lentezza il gas va ad occupare gli spazî vuoti senza violenza. Il gas passa poi nel gassometro A abbassando il serbatoio del mercurio *f* ad un livello opportuno ed aprendo il rubinetto rispettivo.

Per estrarre tutto il gas dal serbatoio C e farlo passare nel gassometro A si fa entrare sotto la campanella *h* la estremità mobile *c* dell'asta della pompa e si mette questa in azione. Il gas viene richiamato sotto la campanella *h*, si apre il rubinetto *d*, ed allora discende il mercurio dal serbatoio *g* e, ad occupare lo spazio libero, va il gas che si fa strada attraverso il rubinetto: dopo ciò si stabilisce la comunicazione fra il serbatoio *g* ed il gassometro A facendo girare il rubinetto *a* in modo da disporre opportunamente le aperture.

Se si tratta di far muovere una quantità limitata di gas l'operazione non richiede un tempo soverchio facendo uso della pompa soltanto; se invece il volume di gas da travasare è di qualche litro conviene eseguire l'aspirazione per mezzo del gassometro B finchè raggiunge una certa pressione a cui cessa di essere utile l'aspirazione fatta in tal modo mentre rende più vantaggiosa la pompa colla quale si può effettuare l'estrazione ed il travaso sino alla fine.

Il modo di procedere per effettuare il travaso per mezzo del gassometro di trasporto B è troppo semplice perchè meriti una particolareggiata descrizione, e perciò si omette; non c'è altra avvertenza da curare se non quella di chiudere il rubinetto *d* per impedire che il mercurio discenda dal serbatoio *l* nella vaschetta. Del resto in molti casi il gassometro di trasporto B può essere utilmente impiegato anche senza la pompa, purchè si espella l'aria anche dai tubi che congiungono i rubinetti, e si facciano le congiunzioni coi tubi di gomma riempiti prima con del mercurio.

Come si vedrà in altri articoli il gassometro B può venire modificato in più maniere, in particolare quando sia destinato a rimanere in permanenza fissato ad una pompa. Così i due rubinetti laterali possono essere soppressi e restare il solo centrale a tre vie con due semplici braccia, come nella fig. 10, tav. V, oppure sopprimere il centrale e lasciare i due laterali come si vede nella fig. 8, tav. IV.

Riesce poi facile far circolare il gas entro l'apparecchio senza smuovere nessuna delle sue parti, facendogli fare il cammino inverso; ed anche si può far passare per intiero da una parte all'altra introducendo qualche modificazione nel dispositivo, come del resto viene mostrato da altri apparecchi descritti io altri capitoli.

Per le ricerche sui gas naturali il riconoscimento dell' argo e dell' elio è ora divenuto indispensabile, e la loro determinazione quantitativa probabilmente assumerà molta importanza. È evidente che se quesli due corpi sono contenuti in piccole quantità in un gas naturale, si rende necessario di maneggiare un grande volume, specialmente quando sul luogo stesso della raccolta non si possa effettuare una prima eliminazione, come p. es., è il caso per gli idrocarburi.

Questo apparato potrà servire, opportunamente modificato, a delle determinazioni quantitative che senza dubbio riesciranno più esatte non solo, ma permetterà anche la determinazione di quei componenti che entrano in un miscuglio in piccole proporzioni. Su questo argomento farà d'uopo ritornare dopo studio più maturo.

È tolta inoltre anche la causa di errore che può portare l' uso dell'acqua, il cui potere solvente sull' argo è ragguardevole, per modo che, se è contenuto in piccole quantità, potrebbe sfuggire ad ogni apprezzamento.

Una obiezione può essere fatta sull' allestimento degli apparati finora descritti riguardo all'uso delle congiunzioni con tubi di gomma. Tale obiezione però cade davanti alle risultanze delle esperienze abbastanza numerose, nel corso delle quali si poterono conseguire dei vuoti persistenti a lungo anche quando si usarono numerose congiunzioni con tubi di gomma, purchè non venissero trascurate le necessarie cautele. La prima condizione è quella, bene inteso, di far uso di tubo di gomma di buona qnalità e bene preparato; inoltre di masticare bene il foro del tubo facendo penetrare il mastice di gomma per un tratto sufficiente con un ferro caldo ed applicarlo, ancora caldo, alle estremità dei due pezzi di vetro, possibilmente conformate a ghianda, facendoli scivolare fin che si toccano. Il tubo di gomma che meglio si presta è quelio che si adopera per le pompe; quello da noi impiegato aveva il diametro esterno di 15 mm. mentre quello interno non superava i 2 mm.

Un così grande spessore di pareti rende più elastico il tnbo e si può applicarlo senza grande sforzo a tubi di vetro di un diametro tre o quattro volte maggiore di quello interno del tubo di gomma specialmente se termina in forma di ghianda.

Niente impedisce di ricorrere alle saldature autogeniche; e questo sistema può convenire per apparati destinati alla immobilizzazione per un uso determinato; ma se un dato organo di un apparato deve servire a più usi si possono, senza inconvenienti, adoperare le congiunzioni con gomma per renderlo smontabile.

In altro luogo vengono date delle indicazioni intorno ai metodi di congiunzioni affatto impermeabili ed ai lubrificanti per rubinetti che furono usati coll'esito migliore nell'allestimento degli apparati che servirono per le nostre esperienze.

Non crediamo inutili alcune osservazioni intorno al gassometro di trasporto, il cui uso riescì molto utile in varî modi nel maneggiare rilevanti volumi di gas nelle numerose esperienze condotte a termine ed in corso di esecuzione.

In quanto alle dimensioni possono variare naturalmente; tuttavia quelli da noi impiegati non differiscono molto l'uno dall'altro per questo rispetto. L'altezza totale è di circa m. 1,10 di cui 30 cm. sono per la campanella inferiore, il resto pel serbatoio sopra il rubinetto inferiore. Il diametro interno non oltrepassa i 20 mm., per non dover caricare con un peso eccessivo tutto l'apparato quando si riempie di mercurio. Il diametro del foro del maschio del rubinetto inferiore deve essere di almeno 4 mm. affinchè ci sia spazio sufficiente per lo scambio fra il gas che deve ascendere dalla campanella ed il mercurio che discende dal serbatoio superiore. Le aperture è assai utile che sieno disposte diagonalmente e la capsula (femmina) sia chiusa dalla parte opposta a quella in cui entra il maschio.

Metodo di depurazione dei gas e sistema di congiunzione di alcune parti di apparati a vuoto.

Sono note, a tutti quelli che si occupano del riempimento dei tubi per lo studio dello spettro dei gas, le non piccole difficoltà che si incontrano per eliminare completamente alcune sostanze che costituiscono in molti casi delle impurità la cui presenza può in-

durre ad errori. Tra le impurità si possono annoverare l'aria, lo idrogeno o meglio il vapor d'acqua, l'ossido ed il biossido di carbonio e gas idrocarburati.

La disposizione data all'apparato che servì a riempire molti tubi di Geissler e Plücker è rappresentata dalla fig. 6, tav. III, la quale può dare inoltre un'idea del modo di funzionare dell'apparato stesso nell'atto di introdurre l'argo nel tubo spettrale come verrà in seguito esposto. In tale figura il pallone A viene rappresentato nell'attitudine in cui trovasi quando l'argo rimane come residuo dopo l'eliminazione dell'azoto coll'ossigeno e la scintilla, e l'eccesso di ossigeno sia stato assorbito dal pirogallato potassico.

Il pallone A non differisce quasi da quello usato da Lord Rayleigh e dal prof. Ramsay che trovasi descritto nella citata loro Memoria. Si è soltanto trovato utile sostituire il mercurio all'acqua. Innanzi tutto i poli destinati a condurre la corrente per far attraversare il gas dalla scintilla sono mobili e sono costituiti di due fili di argento che terminano in due punte di platino e sono racchiusi in due tubi di vetro piegati ad angolo acuto, uniti fra loro con saldature autogene. Vengono introdotti nel pallone capovolgendo questo sui poli stessi in guisa che il collo peschi nel mercurio del bicchiere conico *b*. Mettendo il robinetto saldato superiormente al pallone [1] in comunicazione con una pompa per la rarefazione dell'aria si giunge ad un riempimento perfetto.

Il gas si fa giungere nel pallone sia per la parte superiore, sia per l'inferiore a seconda dei casi, e poi l'ossigeno in proporzioni di quattro o cinque volumi per uno di azoto. Al disopra del mercurio si fa arrivare uno strato di acqua alcalina di circa 1 cent. mediante una pipetta e per la stessa via la quantità di ossigeno che si rendesse necessaria successivamente. Per determinare la combinazione dell'azoto coll'ossigeno con rapidità è necessaria una scarica forte, almeno quella che si può produrre da 6 pile Bunsen grande modello, ed un rocchetto di 60 cent. con interruttore a molla e la distanza dei poli a circa 6 mm. In queste condizioni lo spazio occupato dal miscuglio gasoso si riempie di vapori rossi

[1] Questi palloni a tubulature opposte, una delle quali a robinetto, sono assai comodi pel maneggio dei gas; si possono eseguire dei travasamenti con grande facilità, sia per mezzo della pompa a mercurio, sia col gassometro di trasporto già descritto.

che vengono assorbiti dall' acqua alcalina di modo che in 10 ore si possono far scomparire fino a circa 300 cc. di azoto [1].

Allorchè ogni assorbimento cessa, ciò che si vede quando il volume non cambia, si introduce mediante pipetta una quantità conveniente di potassa in soluzione satura per ottenere con quella diluita già contenuta nel pallone una soluzione abbastanza concentrata affichè con una soluzione di acido pirogallico si possa ottenere un miscuglio atto ad assorbire tutto l' ossigeno libero che resta mescolato al gas inassorbibile residuo. Tale residuo può ottenersi esente di azoto fino al punto da non dare lo spettro di questo corpo, limite che si raggiunge anche col passaggio sul magnesio come fu detto altrove: però esso contiene altri gas che costituiscono delle impurità, specialmente dei composti idrocarburati che danno lo spettro loro caratteristico e devono essere eliminati perchè la loro presenza, come è noto, riesce dannosa anche se contenuti in piccolissime quantità, in causa del grande numero di righe che si trovano intorno alla D e D′ e per la continuità dello spettro che va dal verde fin quasi al violetto; ciò che impedisce di vedere, o di veder bene, le righe che si trovano in questi campi, tanto quelle dell'argo quanto, e più ancora, quelle dell'elio.

Il depuratore è formato di due parti, la prima è un tubo da combustioni B, lungo circa 90 cent., la cui porzione anteriore contiene un rotolo di rete di ramo ridotto lungo 15 centim.; il resto del tubo è riempito di ossido di rame, per la lunghezza di circa 40 cent. e, lo spazio che rimane, di calce sodata preparata di recente, prima leggermente arroventata insieme col rame e coll'ossido nel tubo stesso nel quale venne anche praticato il vuoto. Per evitare ogni congiunzione con tubi di gomma alla seconda parte del depuratore, si ricorse ad uno spediente di cui verrà fatta parola più sotto. La seconda parte, C, è costituita di una serie di tubi saldati fra loro autogenicamente disposti come lo mostra la fig. 6 in C. Nel I e II tubo è contenuta deil' anidride fosforica frammista a perle di vetro per rendere la massa permeabile; il III tubo contiene del nitrato d'argento mantenuto fuso nel vuoto

[1] Coi mezzi di cui poteva ultimamente disporre Lord Rayleigh venivano assorbiti 21 litri all'ora! (Lord Rayleigh, " Observations of the Oxydation of Nitrogen Gas. " Journ. Chem. Soc., February, 1897).

per qualche tempo prima dell'introduzione e serve per trattenere le traccie di composti fosforati che potessero emanare dall'anidride. Il IV tubo contiene del sodio mantenuto esso pure fuso nel vuoto prima dell'introduzione, anzi scaldato in bagno a 130^0-140^0 lungo tempo per eliminare anche le ultime traccie di idrocarburi che potesse trattenere, benchè si avesse avuto cura di lavare prima un pezzo di grossa sbarra, come trovasi in commercio, ripetutamente un etere di petrolio bollente sotto 60^0 dopo di avere inoltre etaccate delle grosse fette da tutti i lati. Il sodio ancora liquido venne gettato sopra una piastra di porcellana ed appena un po' consolidato si tagliò in pezzetti che vennero introdotti nel tubo. Il V tubo contiene del solfo in frammenti pure fuso previamente nel vuoto; infine il VI tubo contiene un rotolo di rete di rame prima ossidato, poi ridotto coll'idrogeno ed in seguito arroventato nel vuoto. Il solfo è destinato a trattenere i vapori di mercurio che potessero attraversare fino a quel punto tutto il sistema ed il rame per trattenere le traccie di vapori di solfo che esso potesse emanare nel vuoto. L'ultimo di questi tubi viene congiunto con una pompa a mercurio per mezzo di un tubo di vetro sul quale si inseriscono i tubi di Geissler e Plücker. Tutti questi tubi colle sostanze depuranti si chiudono alla lampada.

La pompa mercurio a F porta lateralmente un serpentino D di vetro in cui fu introdotto del rame, ridotto dall'ossido granulato e poi scaldato nel vuoto, e sopra questo dei frammenti di solfo fuso prima nel vuoto. L'uffizio di questo serpentino è lo stesso di quello accennato pei due ultimi tubi del depuratore. Questo serpentino poi superiormente termina in un tubo con bolla. E che si riempie di anidride fosforica, mista a perle di vetro, per trattenere l'umidità che potesse provenire dal mercurio.

Il riempimento, tanto del serpentino chc del tubo a bolla che lo termina, si effettua dalla parte superiore. E che poi si chiude alla lampada. Il serpentino potrebbe venire congiunto alla pompa con saldatura autogenica, però si è trovato più comodo di unirlo al barometro G e questo alla pompa per mezzo di un sistema di congiunzione speciale di cui la fig. 7 *d* ingrandita può dare un'idea. Il tubo barometrico G termina superiormente a bicchiere al disotto del quale si è praticata l'inserzione autogenica del serpentino. Nel bicchiere si fa arrivare fino al fondo il prolungamento superiore *h* della pompa un po' svasato all'estremità.

Naturalmente il barometro coll'annesso serpentino vengono fissati sullo stesso sostegno della pompa. Si incomincia dall' introdurre uno strato di amianto tutto all'ingiro del prolungamento *h* della pompa comprimendolo con forza; sopra l'amianto si versa del solfo fuso e per mantenerlo liquido si scalda all'ingiro mediante una lampada; allora si aspira per far penetrare il solfo nell'amianto in modo da imbevere questo per un certo tratto, avendo però cura di evitare che non arrivi fino all' imboccatura del prolungamento *h* per non ostruirlo. Pel raffreddamento il solfo si stacca dalle pareti di vetro lasciando uno spazio vuoto che si cura di riempire versando del nuovo solfo fuso e nello stesso tempo aspirando.

La quantità di solfo che si versa deve esser tale da formare uno strato alto 4-5 mm. sopra l'amianto, e mentre è ancora liquido si versa uno strato di circa 10 mm. di mastice fuso e si lascia raffreddare praticando il vuoto colla pompa stessa. In tal guisa si ottiene un'aderenza perfetta fra il mastice come pure fra il lembo superiore dello strato di solfo ed il vetro. Il mastice che meglio corrispose per lo scopo, e che fu impiegato per questo genere di congiunzioni, è formato di un miscuglio a parti eguali di cera bianca (meglio di cera della China) e di colofonia mantenuta a 120° nel vuoto per un certo tempo. È però proferibile un mastice formato con parti eguali di gomma elastica e paraffina scaldate con cautele fino ad ottenere una massa omogenea.

Lo scopo per cui si introduce nella chiusura lo strato di solfo è quello di evitare che il mastice non abbia ad introdurre nello spazio vuoto delle sostanze volatili, mentre il solfo, anche se dà qualche traccia di vapore, questo viene trattenuto dal rame. Per maggiore garanzia si versa al disopra del mastice uno strato di mercurio, il quale oltre al mantenere una chiusura perfetta, avverte subito se per avventura si sono formate delle vie per le quali possa penetrare l'aria.

Una simile disposizione permette di poter cambiare facilmente i materiali introdotti nel serpentino e nell'annesso tubo con anidride fosforica, perchè si può staccare il tutto dalla pompa; basta per ciò scaldare il bicchiere all'esterno ove si trovano le sostanze fusibili. Questo identico sistema di congiunzione fu adottato anche per unire il tubo da combustione B col depuratore C il quale porta a questo scopo il bicchiere saldato al 1° tubo a bolla con anidride fosforica.

L'inserzione dei tubi spettrali viene effettuata lungo il tubo *f* saldato autogenicamente al depuratore C ad un capo e al serpentino D all'altro.

Per depurare completamente i tubi spettrali viene prescritto di riempirli di ossigeno puro, scaldarli all'esterno e poi praticare il vuoto ripetendo due o più volte tale operazione. Ciò sta bene se si tratta di tubi con poli di metallo inossidabile, ma non così per quelli a magnesio, per esempio. In tal caso i tubi venivano allestiti con fili di magnesio scaldato prima al rosso scuro nel vuoto. Per distruggere più che fosse possibile le sostanze organiche rimaste aderenti alle pareti dei tubi, ad onta delle lavature fatte prima di saldare i poli oppure introdotte durante la saldatura, venivano portati a temperatura elevata. Il riscaldamento veniva effettuato sul tubo saldato autogenicamente alla pompa e vuotato dall'aria circondandolo con una scatola di lamina di ferro che veniva scaldata all'esterno mediante lampade, dispote opportunamente per un paio di ore mantenendo costantemente il vuoto. Seguendo questo metodo non si è mai osservato la presenza di idrocarburi nei vari tubi spettrali finora riempiti.

Impiegando tubi con poli di magnesio, od anche di alluminio, quando si fa passare la corrente elettrica si osservano costantemente le righe dell'idrogeno, il qualè senza dubbio proviene dai poli stessi per quanto sieno stati scaldati nel vuoto. Ne sia prova il fatto che, se si fa passare la corrente nei tubi mentre stanno congiunti alla pompa per un certo tempo, si vede lo spettro dell'idrogeno, insieme con quello del gas che fu introdotto: ma se questo si estrae completamente e se ne fa rientrare un'altra porzione lo spettro dell'idrogeno cessa di essere visibile. Si comprende quindi quanto sia opportuno far passare per un tempo sufficiente la scintilla nei tubi spettrali prima del riempimento definitivo alla pressione voluta che precede la chiusura.

Tubi spettrali abbinati.

In più esperienze che furono eseguite con gas mescolati si fece uso di tubi di Geissler della solita forma congiunti da un tubo del diametro interno di circa 1 mm. I poli dei due tubi possono

essere di due metalli differenti per approfittare della proprietà di assorbire certi gas per parte di un metallo sotto l'azione della corrente elettrica, mentre tale proprietà è minore o nulla nell'altro metallo: così si può osservare più netto lo spettro del gas che rimane quale residuo. Fu in tal modo che si potè ottenere l'argo esente di azoto nei casi di miscuglio, anche senza prima procedere ad una completa separazione.

Probabilmente una simile disposizione potrà prestarsi a degli studi non privi di interesse scegliendo poli di metalli convenienti per ottenere delle separazioni di gas mescolati da studiarsi allo spettroscopio. Per evitare la rottura dei tubi in causa del forte riscaldamento dei poli che avviene quando la rarefazione diviene molto forte e sta per cessare la conduttività, i poli devono prolungarsi più del consueto nell'interno, rivestendo il filo di platino, per circa 15 mm. di smalto e su questo inserire un tubetto capillare entre il quale si introduce il pezzo di filo metallico, che deve servire da polo, in modo da metterlo a contatto col platino; e si fissa poi scaldando in giro il tubetto capillare il quale, rammollendosi e restringendosi, imprigiona e ne tiene fissa l'estremità interna.

Mastice per congiunzione di tubi di gomma e lubrificanti per robinetti.

Allorquando si devono fare delle congiunzioni di organi di apparati con tubi di gommà per ottenere una maggiore impermeabilità si ricorre a miscugli di grassi e cera od a grassi duri. Si raggiunge una maggiore impermeabilità e una durata assai più lunga, specialmente in apparati nei quali si pratica il vuoto, facendo uso di mastici formati di gomma elastica ed idrocarburi solidi o liquidi. Si possono ottenere di tali mastici di consistenza e fusibilità diverse variando gli idrocarburi e le proporzioni. La qualità di gomma che mi parve migliore fu quella di un tubo fuori d'uso, ma non indurito, di gomma elastica vulcanizzata bianca nn po' grigia proveniente dalla fabbrica di Pirelli di Milano. Fu preparato un mastice facendo fondere parti eguali di gomma e paraffina mescolando la massa continuamente. Fonde facilmente ed aderisce abbastanza bene al vetro, ma rimane a lungo pastoso.

Un secondo mastice fu ottenuto facendo sciogliere la stessa gomma, in apparato a ricadere, nel cumolo commerciale. La soluzione fu addizionata con $^1/_2$ parte di paraffina, l' eccesso di cumolo fu eliminato per distillazione ed il residuo mantenuto a 110°-120° a pressione ridotta per varie ore, finchè non distillava più nulla. Venne impiegato per le congiunzioni in apparati che devono mantenere il vuoto a lungo. Fonde meno facilmente del primo, aderisce molto al vetro e perde dopo alcuni giorni quel po' di vischiosità che ha appena applicato.

Si ottiene un buonissimo lubrificante per robinetti di vetro o di metallo fondendo insieme parti eguali di gomma elastica naturale ben depurata con vaselina od olio minerale pesante (bollenti sopra i 300°) fin che la massa fusa diventa perfettamente omogenea. Se si mantiene per qualche ora a 120°-130° a pressione molto ridotta non dà più sostanze volatili in modo sensibile anche nel massimo vuoto.

Apparati per le detonazioni.

Allorquando la quantità di gas disponibile è limitata, o si vuole limitare, a poche centinaia di cc., e contiene dei gas combustibili da eliminarsi, si può ricorrere alle detonazioni mescolandola colla necessaria quantità di ossigeno, la cui proporzione sarà indicata da saggi eudiometriei preliminari.

I soliti apparati non si prestano affatto o si prestano male per far detonare un considerevole volume di gas, tuttavia è un metodo spiccio e permette inoltre di poter impiegare delle quantità di gas limitate o rilevanti a seconda dei casi.

La disposizione che fu adottata a tale scopo in questo Istituto è indicata nella fig. 9, tav. IV, che rappresenta l' apparato che servì in più occasioni, e funzionò in modo soddisfacente impiegando per ogni esperienza, un volume di gas limitato a 100 o 200 cc., contenente oltre il 90 % di metano, il quale veniva mescolato colla proporzione voluta di due volumi di ossigeno.

Il miscuglio veniva introdotto nel pallone A riempito prima di mercurio e capovolto entro un bicchiere. Il riempimento col mercurio fu effettuato colla pompa aspirando l' aria dalla parte del

robinetto mentre il gas fu introdotto per la parte inferiore del pallone. Il pallone B si riempie di mercurio nello stesso modo capovolgendolo prima ancor vuoto sui poli collocati nel bicchiere.

La detonazione coll'apparecchio rappresentato nella fig. 9 si effettua nell'eudiometro C in cui viene richiamato il miscuglio detonante del pallone A, aprendo il suo robinetto ed abbassando il serbatoio a mercurio D. Con questo apparato abbiamo potuto effettuare delle detonazioni con volumi di 25 a 30 cc. per volta, avendo cura di abbassare molto il serbatoio D in guisa da diminuire fortemente la pressione. Naturalmente la maggiore o minore rarefazione si ottiene subordinatamente alla lunghezza dell'eudiometro C e alla lunghezza del tubo di gomma che lo congiunge al serbatoio D.

Chiuso il robinetto e provocata la detonazione si fa passare il residuo gassoso nel pallone B in cui si introduce della potassa liquida concentrata per assorbire l'anidride carbonica, avendo cura che rimanga tanto gas da impedire che il liquido alcalino vada a bagnare i fili metallici. Per l'assorbimento dell'azoto mediante l'ossigeno e la scintilla si introduce quest' ultimo nelle proporzioni volute per la bocca inferiore del pallone B.

Per evitare l'azione solvente sui gas per parte dell'acqua conviene anche impiegare il mercurio pel riempimento del pallone stesso e far giungere la potassa sopra il mercurio per mezzo di una pipetta.

Alcuni particolari intorno alla costruzione di questo piccolo apparato non saranno fuor di luogo specialmente in riguardo alle garanzie di resistenza che deve offrire.

Quello da noi usato è stato costruito con un tubo di diametro interno di circa 12 mm., dello spessore di pareti di 1 mm. e lungo 60 cent. Ad una delle cui estremità, soffiata a sfera di pochi millimetri superiore al diametro del tubo, furono saldati due tubi del diametro interno di mm. 1,5 formanti un V, mentre la estremità opposta del tubo finisce in forma di ghianda per l'inserzione di un tubo di gomma per la congiunzione del serbatojo-livello D. I poli sono saldati nel vetro delle pareti della sfera.

Non sarebbe conveniente scegliere un tubo di diametro maggiore per la costruzione dell' eudiometro, anche per impedire una propagazione troppo istantanea della esplosione. Con un apparato delle

dimensioni sopra esposte si può seguire coll'occhio la propagazione della fiamma facendo esplodere 20-25 cc. di miscuglio, contenente circa 90 parti di metano, e 200-220 parti di ossigeno e 8-10 parti di gas inerte, rarefacendolo fino al punto da far evacuare tutto il mercurio dal tubo di vetro. Certo non sono necessarie lunghe descrizioni per mostrare come si operi il travasamento del gas; in ogni modo più avanti ne vien fatta parola.

Incidentalmente ricordiamo che questo stesso apparato servì assai bene per far venire un miscuglio gassoso (p. es. argo ed elio) a contatto di una quantità relativamente grande di acqua più volte rinnovata onde togliere al miscuglio gassoso uno dei costituenti più solubili.

L'apparato servì mantenendo la disposizione tal quale è indicata dal disegno, solo che in luogo del detonatore si mise un tubo simile senza elettrodi ed i tubi di gomma che servono alle congiunzioni erano molto più lunghi. In uno dei palloni si trovava il gas sull'acqua distillata, bollita prima per qualche ora, prolungando il contatto ed agitando fin che si satura la prima porzione. Intanto anche il secondo pallone viene riempito di acqua e si travasa il gas incominciando dall'aprire il robinetto del pallone che lo contiene ed abbassando il serbatoio D. Si chiude allora il robinetto del primo pallone, si apre quello del secondo e si alza il serbatoio D per cui allora il gas viene spinto nel secondo pallone. Si toglie facilmente l'acqua saturata dai palloni senza staccare le congiunzioni di gomma, abbassando il bicchiere fin che entra l'aria e si rinnova l'acqua raddrizzando il pallone colla bocca all'insù, si riempie di acqua nuova e poi si rimette nella posizione di prima tenendo chiusa la bocca col dito fin che si immerge nell'acqua contenuta nel bicchiere.

Le precauzioni che furono prese per evitare l'introduzione di aria nel gas in queste esperienze riguardano la solubilità dell'aria nell'acqua fredda e la diffusione e scambio dei gas rinchiusi su un bagno ad acqua e l'aria esterna. Per evitare il primo inconveniente si introdusse nei palloni l'acqua lungamente bollita ancora calda, solo però fino al punto da evitare rotture, e lasciandola raffreddare nel pallone stesso; il secondo inconveniente col far pescare la estremità inferiore del collo dei palloni in uno strato di mercurio.

Secondo apparato per le detonazioni.

La fig. 8 rappresenta schematicamente la disposizione adottata per procedere alla detonazione di rilevanti quantità di miscuglio gassoso detonante (tre litri circa in un giorno).

L'apparecchio consiste in due palloni: il primo, A, della capacità di circa 4 litri, ed il secondo, E, di 2 litri; nel gassometro di trasporto C e nel detonatore D precedentemente descritto e finalmente in una pompa comune a mercurio di cui nel disegno non c'è altra traccia che nella estremità inferiore mobile dell'asta *m*. Il gassometro C, fissato su apposito sostegno, viene applicato solidamente alla pompa in modo che la campanella *b* si trovi sopra l'estremità mobile dell'asta discendente. Il serbatoio B contenente il gas si inserisce al tubo orizzontale *l* mediante un pezzo di gomma. I robinetti *f*, *g* e *h* sono ad una via mentre *i* è a tre vie e saldato colle sue tre tubulature autogenicamente ai relativi pezzi di riscontro come lo mostra la figura. In tutto il sistema deve essere praticato il vuoto e perciò i robinetti si aprono in modo da stabilire la comunicazione colla pompa. Per evitare che restino imprigionate delle bolle d'aria fra il mercurio e le pareti del gassometro C e del detonatore D si fa aspirare il mercurio nella campanella *b* fin sopra il robinetto *c*, poi si chiude e si abbassa il serbatoio *d*, ed altrettanto si fa con quello *e* del detonatore. Con ciò si ottiene il completo rimpiazzamento dell'aria col mercurio. Allorquando il vuoto è completo si intercetta la comunicazione fra il pallone A ed il gassometro C girando il maschio del robinetto *i* in modo che sia stabilita invece la comunicazione fra il pallone A e il serbatoio B, il quale viene allora aperto rompendo la punta già previamente intaccata colla lima. Il gas si espande nel pallone fin che si stabilisce l'equilibrio di pressione. Per far passare tutto il gas dal serbatoio B nel pallone si gira ancora il robinetto *i* facendo comunicare il pallone col gassometro C il cui robinetto *g* viene chiuso prima; così pure si chiude la morsetta *n* mentre si apre poi il robinetto *c*. Non resta che far agire la pompa per estrarre tutto il gas dal serbatoio e farlo passare nel pallone.

Il miscuglio coli' ossigeno si può effettuare facilmente anche senza staccare il serbatoio B, anzi non conviene affatto, perchè

può servire di misura; basta perciò inserire alla punta libera un tubo di gomma a pareti grosse poste in comunicazione con un gassometro pieno di ossigeno. Naturalmente l'aria contenuta nel tubo di gomma deve prima essere scacciata dall'ossigeno. Rompendo la punta l'ossigeno va ad occupare lo spazio vuoto e riempie il serbatoio; da questo poi si fa passare nel pallone nel modo descritto precedentemente. Introdotto che sia il volume di ossigeno necessario si procede alla detonazione richiamando nel detonatore il volume di miscuglio che possa esplodere senza pericolo. I robinetti *h* e *g* devono restare chiusi nel momento dell'esplosione. S'intende che il livello del mercurio nel gassometro C deve trovarsi qualche centimetro sotto le inserzioni delle due tubulature per lasciare il varco al gas.

Il residuo gasoso che rimane dopo avvenuta l'esplosione viene spinto nel pallone E alzando il serbatoio *e* ed aprendo il robinetto *f*. Quando fra i prodotti della combustione si forma dell'anidride carbonica, questa si può far assorbire nel pallone stesso E introducendovi della calce sodata in grani prima di applicarvi il turacciolo col robinetto.

Apparato per la combustione degli idrocarburi del gas dei Bagni della Porretta.

La separazione dei corpi gassosi che formano il miscuglio delle emanazioni terrestri dei Bagni della Porretta non si presentava facile su larga scala, data la natura dei componenti, ma sopratutto riusciva difficile la eliminazione degli idrocarburi. Dalle analisi eudiometriche risulta che in questo gas è contenuto circa il 90 $^0/_0$ di metano, per la di cui distruzione non vi ha troppa scelta di mezzi: la combustione è il solo veramente praticabile, sia coll'ossigeno per esplosione, sia coll'ossido di rame a temperatura elevata [1].

In altro luogo è stato descritto l'apparato ed il modo di procedere coll'esplosione; qui vien data la descrizione dell'apparato a

[1] Siamo adesso occupati a studiare un metodo rapido e economico per effettuare la combustione degli idrocarburi, facendoli semplicemente bruciare coll'ossigeno.

combustione coll' ossido di rame, rappresentato dalla figura schematica 10, tav. V.

Il gas naturale, raccolto nel modo descritto altrove, è contenuto nella damigiana A (1), alla quale venne scambiato sotto l'acqua il turacciolo pieno, con cui fu chiusa sul luogo, con uno a due fori, nei quali passano due tubi, uno arriva fiu presso il fondo, l'altro appena sporge sotto il turacciolo tagliato a becco di clarinetto. Mentre si effettua il cambio alle porzioni dei tubi di vetro che devono rimanere esterne sono applicati due pezzi di tubo di gomma muniti di compressori per tenerli chiusi e le porzioni di detti tubi che vanno nell' interno si riempiono di acqua prima dell' introduzione nella damigiana. Il tubo più corto che serve di scarico si vuota facilmente dall'acqua, di cui è stato riempito prima di chiudere la damigiana, se ha un diametro di 6-8 mm.; nel caso che l'acqua non esca spontaneamente, basta premere il pezzo di tubo di gomma. Le poche goccie che rimangono, vengono spinte nel lavatore *c* dal gas che esce dalla damigiana aprendo la morsetta. Il tubo più largo *a* deve servire da sifone e per ciò al pezzo esterno di gomma *a′* si fissa un altro tubo *a″* la cui lunghezza superi di 5-6 cent. quello interno (2), che si riempie prima di acqua e si immerge in un vaso cilindrico D di diametro stretto (6-8 cent.) ed alto presso a poco come la damigiana, pieno di acqua. Nel caso nostro importava avere un funzionamento automatico di caricamento dell'acqua e si raggiunse collocando una damigiana B della capacità presso a poco come quelle contenenti il gas, piena di acqua, chiusa con un turacciolo a due fori e con due tubi disposti precisamente come è stato descritto per l'altra damigiana. Il tubo *b* è costituito di tre pezzi, uno di vetro *b″* che pesca fino al fondo della damigiana e si prolunga all'esterno in un pezzo di gomma *b′* a cui sta unito il terzo pezzo di vetro *b* che va a pescare fino al fondo quasi del cilindro D. Il tubo funziona da sifone nel modo ordinario in cui l'efflusso viene regolato dal tubo *f* formato da un

(1) Nella figura le damigiane vengono rappresentate con circa la metà della proporzione che dovrebbero avere rispetto alle altre parti dell'apparato allo scopo di evitare l'ingombro che avrebbero prodotto colle proporzioni volute.

(2) L'esperienza ci ha dimostrato che si ottiene assai maggiore regolarità di efflusso del gas invertendo le braccia del sifone, aumentando, cioè, alquanto la lunghezza del braccio aspirante.

pezzo di tubo di gomma f', congiunto al tubo corto f'', che passa pel turacciolo della damigiana, e munito all'estremità di un pezzo di tubo di vetro f che arriva alcuni centimetri sotto il bordo del cilindro D. Si comprende che il sifone b non può funzionare se non allorquando resta libera l'entrata dell'aria pel tubo f che regola quindi il livello dell'acqua in D. Come si vede non è che il sistema, applicato al caso nostro, di caricamento automatico dei svaporatori di grandi quantità di liquido.

Una volta collocata a posto la damigiana B, in modo che il suo fondo sia un po' più alto del livello a cui giunge l'acqua in D, non c'è più bisogno di muoverla perchè, per ricaricarla, basta congiungere il braccio esterno del sifone b (allungandolo nel caso) col braccio del sifone della damigiana A, di qui giunge sino al fondo ed aspirare l'aria di B con una pompa per mezzo del tubo f, per cui la stessa acqua serve per tutta l'esperienza.

Naturalmente ciò si effettua quando tutto il gas sia stato espulso dalla damigiana A nella quale viene invece e trovarsi l'acqua della damigiana B.

Il gas in esperienza uscendo dalla damigiana A passa attraverso il lavatore c, in cui è contenuto un po' di liquido, che permette di sorvegliare l'andamento del passaggio del gas; questo poi passa attraverso due tubi da combustione con ossido di rame E, E' collocati sopra due fornelli a gas per l'arroventamento dei detti tubi. Nel percorrere che fa il gas il primo tubo, la maggior parte dell'acqua che si forma si condensa e si raccoglie in d onde evitare che spinta avanti produca la rottura, che avverrebbe immancabilmente, del secondo tubo con ossido di rame E'. Questo piccolo collettore si scarica rompendo la punta della coda affilata che porta inferiormente, la quale poi si chiude facilmente con la fiamma. È evidente che una volta messo a posto non si ha bisogno di staccarlo altro che nei casi di rottura. Dal tubo E' il gas attraversa i condensatori g, h ed H. Il primo è una bottiglia di lavaggio col tubo adduttore, accorciato, e lo scaricatore saldato autogenicamente al tappo, che chiude a smeriglio la bottiglia, in cui viene introdotto del solfato di rame anidro per fissare e rendere solida l'acqua che si forma nel secondo tubo da combustioni. Lo stesso sistema di turacciolo chiude il pallone h della capacità di circa 500 cc. Qui il tubo adduttore si allarga alla estremità inferiore

quel tanto che basti appena da permettere il passaggio per la bocca ed è saldato autogenicamente allo scarico della bottiglia precedente.

La lunghezza data a questo tubo è tale da giungere poco oltre il terzo della parte sferica del pallone in cui si introdusse della soluzione al 60 $^0/_0$ di potassa caustica fino a coprire per circa 2 mm. la imboccatura allargata del tubo adduttore. Il tubo H è lungo 60 cent., del diametro di 3 cent., e contiene nella parte rigonfiata, e più oltre per 10 cent., dei pezzi di potassa fusa a cui fa seguito della calce sodata a completo riempimento. Esso è congiunto col pallone *h* per mezzo di un pezzo di tubo di gomma, e mette capo al tubo *k* a cui è pure congiunto con gomma. Il tubo H si carica per l'estremità assottigliata *n* che si chiude poi alla lampada.

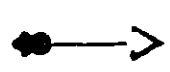
Per mettere in azione l'apparecchio si deve prima praticare il vuoto in tutto il sistema della morsetta *j* fino alla damigiana C ed al pallone F, estraendo l'aria finchè è possibile colla pompa ad acqua e terminando colla pompa a mercurio. Trattandosi di uno spazio grande (quaranta e più litri) il tempo che richiede questa operazione è molto lungo, ed è perciò importante di poter disporre di una buona pompa ad acqua la quale possa diminuire la pressione fino a 8-10 mm. Nulladimeno è difficile completare il vuoto in un tempo più breve di due giorni.

Dopo accertata la perfetta tenuta di tutto il sistema si chiudeva la morsetta *j*, si faceva entrare il gas contenuto nella damigiana A ad occupare lo spazio vuoto e poi si portavano al rosso scuro i tubi E ed E'. Ciò si faceva per evitare le deformazioni che possono avvenire in causa del rammollimento del vetro, specialmente se non è molto duro, trattandosi di grossi tubi che misuravano, quelli impiegati nell'esperienza, da 16 a 18 mm. di diametro interno, e venivano scaldati per una lunghezza di 76 cent. Quando il gas cessa di entrare nei tubi di combustione si apre la morsetta *j*, si lasciano riempire anche i depuratori e, quando questi pure sono riempiti, si apre finalmente la morsetta *o* che chiude la damigiana C, in modo da mantenere una lenta e regolare aspirazione indicata dal passaggio del gas attraverso i lavatori *c* ed *h*. Col gas dei Bagni della Porretta, quando si era effettuato il vuotamento di una damigiana di circa quaranta litri, la riduzione dell'ossido di rame giungeva fin presso l'estremità del secondo tubo

e si rendeva necessaria la riossidazione; di più necessitava il cambiamento della damigiana A, in cui era subentrata l'acqua al gas, e naturalmente, quando questa giungeva presso il turacciolo, si impediva che penetrasse nel lavatorė *c* chiudendo la morsetta *j*.

Giunti a questo punto si trattava di non perdere il gas contenuto nel sistema dalla morsetta *h* alla morsetta *o* e far circolare l'aria per la riossidazione del rame ridotto in E ed E'. Si incominciava dall'abbassare le fiamme dei fornelli sui quali poggiano i tubi da combustione e si lasciava aspirare tutto quel gas che permetteva la pressione nella damigiana C, tenendo aperta la morsetta *o*; quando l'equilibrio erasi ristabilito, la morsetta *o* veniva chiusa e si faceva agire la pompa a mercurio, la quale richiamava il gas rimasto e lo conduceva sotto la campanella *r* del gassometro di trasporto G (di cui è stata data altrove la descrizione), disponendo il robinetto *l* in modo da mettere in comunicazione lo spazio *q* del gassometro col pallone F, già perfettamente vuotato fin dal principio.

Dopo che tutto il gas erasi fatto passare in F si staccava la damigiana A, si faceva rientrare l'aria nello spazio vuoto, si staccava la bottiglia G col solfato di rame mentre si metteva il lavatore *c* in comunicazione con una pompa ad acqua e finalmente si alzavano le fiamme; l'aria penetrando nei due tubi E ed E' attraverso *i* passava sul rame rovente ossidandolo. Completata tale ossidazione si sostituiva alla damigiana A una nuova damigiana, munita del suo turacciolo a due fori, colla differenza dal primo che al pezzo di gomma fissato al tubo di scarico si applica un pezzo di tubo di vetro conformato a ghianda alle sue estremità, che serve per l'inserzione col pezzo di gomma, del vaso lavatore, come è rappresentato nella fig. 11, tav. V. Allorchè tutto era messo a posto si espelleva l'aria colle pompe e si procedeva a far circolare il gas nel modo sopra esposto.

Come si vede dalla figura il gassometro G è sprovvisto di robinetti laterali a quello centrale a tre vie. Si preferì questa costruzione perchè più semplice e perchè più facilmente si poterono eseguire le congiunzioni autogeniche coi varî organi dell'apparato come si vede dallo schizzo. Per quanto riguarda il modo di farlo funzionare nelle diverse contingenze che si presentano è stato altrove descritto.

Il pallone F venne collocato al suo posto una volta per restarvi fino al termine dell' esperienza. Allorchè era pieno si scaricava facilmente nella damigiana C quando vi era un vuoto sufficiente, per modo da tenerlo sempre pronto a ricevere nuovo gas. Questa damigiana dovette essere rinnovata due volte, vale a dire furono sostituite due damigiane alla prima, perchè non riescendo completa la combustione del metano che per metà del volume, esse venivano a riempirsi dopo un certo tempo; per cui fu necessario far passare il gas tre volte sull' ossido di rame prima di ridurre il volume del gas posto in esperienza ad una sola damigiana.

E questa si può considerare come la prima fase dell'esperienza, quella in cui si fece intervenire l' acqua per aiutare lo spostamento del gas, durata fin presso a poco ad avere un miscuglio a parti eguali dei gas combustibili ed inerti, mentre nella seconda fase il contatto del gas coll' acqua fu evitato, durante la eliminazione delle ultime porzioni degli idrocarburi, facendo circolare nell'apparato la massa gassosa senza più frazionarla in varî recipienti, ma lasciandola invece sempre nell' interno dell' apparato stesso. Per raggiungere questo scopo fu necessario introdurre alcune modificazioni nel dispositivo precedente.

In questa seconda fase entrano in azione alcuni organi dell'apparato che prima restavano inattivi; essi sono tracciati nelle due figure e segnati colle stesse lettere (tav. VI, fig. 12).

Quando si diede mano a far circolare il residuo gassoso, esso era ridotto a circa trentacinque litri e fu fatto passare per intiero in due palloni di tale capacità, sommati insieme, dei quali uno è rappresentato nella figura, e segnato con F. Tutto l'apparato deve essere vuotato dall' aria nel modo già descritto, dal robinetto W che chiude il pallone F fino al pallone C incluso.

Il primo passaggio venne ad effettuarsi nel modo seguente: si incominciò, dopo espulsa l' aria, dal chiudere il rubinetto a tre vie *s* dalla parte del pallone C ed il rubinetto *y* per separare gli apparati di assorbimento *g*, *h* e H, indi si stabilì la comunicazione fra il pallone F ed i tubi da combustione per mezzo del robinetto a tre vie *t*, regolando la corsa del gas opportunamente finchè si stabilì l' equilibrio di pressione.

Il gas seguiva la direzione indicata dalle freccio pennate ••——> tracciate lungo tutto il percorso fino al robinetto *y*, mantenendo

le comunicazioni indicate dalla disposizione dei robinetti. A questo punto, facendo girare il robinetto *t*, si fece comunicare il pallone F colla pompa a mercurio, mentre si stabilì la comunicazione fra il serbatoio *q* del gassometro G col braccio *z* congiunto ai tubi da combustione. Il gas rimasto nel pallone F veniva di mano in mano trasportato dalla pompa sotto la campanella *r* e da questa in *q* per entrare poi nei tubi da combustione, che venivano scaldati al rosso. Allora venivano aperti il robinetto *y* e poi *o* che chiude il pallone C; quest' ultimo essendo vuoto aspirava il gas. A questo punto per mantenere un andamento regolare bastava registrare l' apertura del morsetto *o* e stabilire l' equilibrio fra la quantità di gas che viene aspirata in C e quella che entra nei tubi da combustione ivi trasportata dalla pompa. Era facile accorgersi delle disuguaglianze fra queste due quantità, osservando il livello del mercurio nella campanella *h*, che si cercò di mantenere costante facendo agire più o meno rapidamente la pompa, e, caso occorrendo, col restringere od allargare la morsetta *o*. In tal modo si procedette fino alla completa vuotatura del pallone F.

Il ritorno da C ad F si effettuava secondo la direzione indicata dalle freccie semplici; basta perciò aprire la comunicazione fra il pallone F ed il braccio *z* del gassometro G regolando l' efflusso del gas, il quale arriva in F venendovi aspirato perchè ivi si è fatto il vuoto. Anche in questo caso le ultime porzioni vengono aspirate mediante la pompa a mercurio. L'indizio che i gas combustibili erano stati èliminati venne dato dal manometro della pompa, il quale, dopo che tutto il gas fu fatto passare da una parte o dall' altra, segnò la stessa altezza.

Una delle difficoltà che si presenta nell' allestimento di simili apparati è quella di renderli atti a mantenere il vuoto massimo che si può raggiungere, ad onta di numerose congiunzioni con tubi di gomma e l' inserzione di robinetti in più punti. Il metodo che meglio corrispose per le congiunzioni mediante pezzi di tubo di gomma è stato quello di far uso di gomma bianca quale si usa per le pompe da vuoto, quindi a pareti grossissime e col foro di circa 2 mm., ma invece di usare il grasso per facilitare le inserzioni e rendere impervie le congiunzioni, si fece uso d'un mastice di cui fu descritta la preparazione.

Per applicarlo col massimo vantaggio si incominciava dallo in-

tonacare l' interno dei pezzi di gomma per mezzo di un filo di ferro caldo spalmato di mastice, si spalmava pure il tratto esterno del pezzo di vetro su cui doveva essere addossata la gomma, e questa si infilava dopo avere bene scaldato il mastice con una lampada. Se la gomma è di buona qualità e molto elastica, si può con molta facilità applicare un tubo di questa materia a uno di vetro, anche se presenta un diametro superiore 8-10 volte a quello interno del primo.

Questa specie di mastice applicato a caldo aderisce perfettamente al vetro ed alla gomma elastica colla quale forma, per così dire, tutta una massa; di più non si screpola e non si stacca nemmeno dopo lungo tempo e, per la temperatura bassa, non indurisce.

La combustione del gas dei Bagni della Porretta costituito, stando alle analisi, di circa il 90 $^0/_0$ di metano, non fu, come altrove è detto, operazione troppo facile, sia per il grande volume di gas da maneggiare, sia per la difficile ossidabilità del gas stesso mediante l'ossido di rame; nondimeno si giunse ad ottenere un residuo non combustibile, corrispondente al volume di centocinquanta litri, cioè quattordici litri di residuo, costituito di azoto e, come si disse, di argo.

Reputiamo conveniente per ultimo di far notare che le figure, specialmente quella che si riferisce alla combustione degli idrocarburi, rappresentano gli apparati in modo schematico, come già in altro luogo è detto, allo scopo di rendere più evidente la disposizione, per cui talune parti riuscirono o smisuratamente ingrandite o all'opposto impiccolite.

Apparecchi spettrali e misure relative.

Pur troppo noi non abbiamo potuto disporre nè di spettrografi, nè di spettroscopi con reticolo di Rowland, o almeno a grandissima dispersione, e nemmeno di prismi e lenti di quarzo come sarebbe stato necessario per uno studio completo degli spettri dei due elementi e per la sicura ricerca eventuale di nuovi. Le nostre ricerche sono perciò necessariamente limitate alla parte più visibile dello spettro e non si estendono al di là della lunghezza di onda di $= \mu\mu$ 393,3.

Gli apparecchi che abbiamo impiegato sono i seguenti:

Spettroscopio a visione diretta di I. G. Hofmann in Parigi. Si vede con esso doppia la riga del sodio quando il campo non sia troppo illuminato: le letture si fanno per mezzo della scala fotografata. Per la rapidità colla quale si può mettere al posto questo istrumento ci fu utilissimo tutte le volte che si trattava di seguire nelle sue varie fasi lo spettro di un gas, variando la rarefazione, adoprando mezzi speciali per l' assorbimento, come pure per assicurarci, prima del riempimento dei tubi di Geissler, se in un dato gas vi era sempre azoto, idrogeno, ecc.

Spettroscopio di Browning con due prismi. Questo apparecchio fu messo gentilmente a nostra disposizione dal prof. Silvio Lussana della R. Università di Siena, al quale porgiamo i più vivi ringraziamenti. Lo spettro è nitidissimo, ma assai piccolo: si ha buona dispersione e poco assorbimento nel violetto. Le letture si fanno per mezzo dell' oculare a reticolo e di un cerchio graduato e di un indice con nonio col quale si possono leggere i gradi e i minuti primi. Dell' ampiezza della fessura si può sempre tener conto mediante un tamburo graduato che gira intorno a un indice.

Spettroscopio di Krüss a un solo prisma. È lo strumento col quale abbiamo fatto la maggior parte delle misure e fu messo gentilmente a nostra disposizione dal dott. G. Rossi, direttore del Laboratorio chimico municipale di Padova, che ringraziamo vivamente. È a un solo prisma semplice e dà uno spettro assai bello, dove si vede benissimo doppia la riga del sodio: nel violetto si arriva sino alla lunghezza di onda di $\mu\mu$ 393,3. Le misure si possono fare per mezzo della scala fotografata che è abbastanza nitida, onde si può con sicurezza apprezzare la metà di una divisione e, in circostanze favorevoli, anche la terza parte; inoltre si possono anche fare per mezzo di un indice, che si muove per mezzo di una vite micrometrica insieme col cannocchiale e che scorre sopra un quadrante graduato in modo arbitrario: coll' indice si hanno direttamente le migliaia e le centinaia di divisioni, mentre coll' aiuto di un altro indice intorno al quale gira un tamburo graduato si hanno le diecine e le unità. L' oculare è semplice, ma, come nello spettroscopio di Browning, così anche in questo, si può sempre tener conto dell' ampiezza della fessura.

Apparecchio spettrale universale di Krüss. Esso si può usare con un solo prisma o con due: nelle nostre prime esperienze potevamo disporre di due prismi di Rutherfurd, più tardi anche di due prismi semplici abbastanza dispersivi, ma poco assorbenti: coi primi invece si aveva il vantaggio di una grande dispersione, ma anche l' inconveniente di un forte assorbimento nel violetto. Usando l' apparecchio con un solo prisma le letture si possono fare anche colla scala fotografata. Il vantaggio di questo strumento è principalmente quello, per i riguardi puramente spettroscopi, che mediante appositi meccanismi il cannocchiale si muove insieme coi prismi che rimangono sempre alla deviazione minima. Il dispositivo per fare le misure è lo stesso che per il precedente spettroscopio: più tardi abbiamo fatto modificare l' istrumento, ed in quello modificato le letture si fanno mediante un indice con nonio che scorre sopra un arco graduato segnato sullo strumento stesso: l' indice dà i gradi e i mezzi gradi ed il nonio i minuti primi. In questo strumento ci sono diverse particolarità di costruzione assai pratiche: gli spostamenti della fessura si possono ancor qui misurare con tutta esattezza: di più, insieme col solito oculare a reticolo, vi è un altro oculare costituito da due lamine che stringendosi e allargandosi dànno una fessura longitudinale la cui ampiezza si può con tutta esattezza misurare mediante un tamburo graduato che gira intorno ad un indice fisso: in questo modo si possono esaminare successivamente piccole porzioni dello spettro senza che la illuminazione delle altre parti disturbi l'osservatore. Ma pur troppo la costruzione meccanica delle diverse parti dell' apparecchio lascia un po' a desiderare e noi difficilmente lo abbiamo adoperato per fare misure: invece ci è stato utilissimo per la scoperta delle righe e pei confronti.

A proposito dei confronti diremo come, essendo noi nell'impossibilità di fare misure esatte di lunghezza di onda, tutte le volte che eravamo in dubbio abbiamo ricorso al confronto diretto degli spettri mediante il prisma di controllo: così abbiamo sempre fatto per le righe dell' argo e dell' elio, così in molti casi in cui ci sono apparse delle righe dubbie e che potevano attribuirsi, per la grande vicinanza delle lunghezze di onda, ad altri elementi.

Spettrografo. Lo spettrografo, che è quello descritto dal prof. Ostwald nel suo *Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-*

chemischer Messungen, pag. 176, fu costruito dalla Casa Salmoiraghi di Milano secondo le indicazioni date dal prof. G. Magnanini, : questi, a cui apparteneva, ebbe la gentilezza di metterlo a nostra disposizione. Le lenti sono in vetro, ma oltre che un prisma a solfuro di carbonio o a bromonaftalina, si può impiegare anche un prisma di quarzo: si fanno fotografie della lunghezza di 90 mm. e dell'altezza di 9. Le fotografie da noi ottenute compariranno della 2ª parte di queste ricerche.

Già abbiamo detto che la maggior parte delle osservazioni le abbiamo eseguite collo spettroscopio di Krüss a un solo prisma e per questo abbiamo costruito la curva che ci desse la lunghezza d'onda in funzione della posizione letta sulla scala fotografata o sul quadrante graduato. Per costruire la curva (tav. VII), che si riferisce alle posizioni sulla scala millimetrata, abbiamo determinato 36 punti: le lunghezze d'onda le abbiamo tolte dai trattati più riputati e dalle memorie originali; esse sono espresse in μμ: sull'asse delle ascisse sono riportate le divisioni della scala e su quello delle ordinate le lunghezze d'onda corrispondenti. La curva non è stata costruita in base alle letture fatte sul quadrante o sul cerchio graduato stante le incertezze nelle letture nel rosso estremo e nel violetto. Nell'annessa tabella vi sono tutte le spiegazioni necessarie che mostrano quali sorgenti luminose abbiamo adoprato, di quali sali ci siamo serviti e come abbiamo ottenuto lo spettro.

Quanto all'approssimazione che si può raggiungere è differente nelle diverse parti dello spettro: ammesso che si possa leggero con sicurezza la metà di una divisione si ha che a mezza divisione corrispondono

μμ 0,5 nel rosso
„ 0,4 nel giallo-verde
„ 0,3 nell'azzurro
„ 0,2 nel violetto.

	Natura della riga		Lettura sulla scala fotografata	Lettura sul cerchio graduato	Lunghezza d'onda	Modo per ottenere lo spettro	Sale impiegato
1	Rubidio		21	—	795	Fiamma Bunsen	Cloruro
2	Rubidio	δ	23,5	669 ?	781,1	» »	»
3	Potassio	α	26	697	768,2	» »	Nitrato
4	A		28,5	718	760,7	Spettro Solare	—
5	*a*		41,5	834	718	» »	—
6	B		52,5	932	687	» »	—
7	Litio	α	59	980	670,8	Fiamma Bunsen	Cloruro
8	Idrogeno	α	65,2	1033	656,3	Tubo di Geissler	—
9	Zinco	β	74,5	1112	636,4	Fulguratore	Cloruro
10	Rubidio	γ	77	1132	629,8	Fiamma Bunsen	»
11	Litio	β	87,5	—	610,4	» »	»
12	Cesio	δ	93	—	601,1	» »	»
13	Sodio		100	1330	589,3	» »	»
14	Mercurio	} γ	106,8	1395	579	Fulguratore	»
15	Mercurio		108	1400	576,9	»	»
16	Argento	α	130,2	1606	546,6	»	Nitrato
17	Mercurio	α	130	1617	546,1	»	Cloruro
18	Tallio		140	1685	535,1	Fiamma Bunsen	Nitrato
19	Calcio		148	1672 ?	527	Fulguratore	Cloruro
20	Rame	β	158,5	1856	515,3	»	»
21	Rame	α_2	163,2	1903	510,6	»	»
22	Cadmio	α	165,5	1917	508,6	»	»
23	Idrogeno	β	191,5	2143	486,2	Tubo di Geissler	—
24	Zinco	α	198	2210	481,1	Fulguratore	Cloruro
25	Cadmio	β	199,5	2217	480	»	»
26	Zinco	γ	211	2316	472,2	»	»
27	Cesio	β	230	—	459,3	Fiamma Bunsen	»
28	Ferro		260,5	2758	441,5	Scintilla	—
29	Ferro		262,5	2775	440,5	tra fili	—
30	Ferro		267,5	2811	438,4	di	—
31	Ferro		283	2937	430,8	Ferro	—
32	Rubidio	β	307	3155 ?	420,2	Fiamma Bunsen	Cloruro
33	Idrogeno	δ	331	3379	410,2	Tubo di Geissler	—
34	Potassio	β	347	—	404,4	Fiamma Bunsen	Nitrato
35	Calcio		370	—	396,8	Fulguratore	Cloruro
36	Calcio		382	—	393,3	»	»

Tenuto conto dei mezzi limitati di cui potevamo disporre per le misure spettrali ci sembra di aver raggiunto una discreta esattezza: infatti ci è riuscito di scoprire e determinare, bene inteso nella parte visibile dello spettro, quasi tutte le righe dell'elio e, per l'argo, diverse che erano sfuggite al Crookes e alcune che non sono state viste che dall'Eder e dal Valenta, i quali tutti hanno adoprato strumenti incomparabilmente più delicati e più precisi dei nostri.

Resultati finali.

Dalle nostre esperienze resulta che nei gas delle Terme di Abano vi è circa il 2 per cento di argo, con piccola quantità d'elio, rispetto all'azoto totale, l'1 $^1/_2$ per cento rispetto al gas primitivo; circa il 3 per cento d'argo senza elio, o almeno in quantità così piccola che ci è sfuggito, nei gas dell'Appennino bolognese e finalmente circa il 2 per cento di argo e l'1 per cento di elio, nei gas dei soffioni boraciferi di Larderello: questi numeri si riferiscono sempre all'azoto totale.

L'ultimo resultato ci sembra di molto interesse per gli studî ulteriori. Noi abbiamo nei gas di Larderello una sorgente assai ricca di elio, non dubitiamo anzi di asserire che è una delle più adatte, tra quelle sin qui conosciute, per preparare grandi quantità di quell'elemento, giacchè trattandosi di gas ricchissimi in anidride carbonica assai facile è la separazione di questa sul posto, e anche facile, mediante la combustione diretta con un apparecchio di cui ci stiamo adesso occupando, riuscirà la eliminazione sul posto degli idrocarburi; l'eccesso di ossigeno si può togliere poi senza nessuna difficoltà e quindi si potrà trasportare in Laboratorio un gas contenente circa l'1 $^0/_0$ di elio e con una forte corrente in poco tempo si avranno dei litri di mescolanza di argo ed elio, da cui, mediante la liquefazione, o col ripetuto assorbimento coll'acqua, o per diffusione, si ricaveranno centinaia di centimetri cubici ed anche un litro di elio puro, che potrà così confrontarsi con quello ottenuto da altre sorgenti o dai minerali, si potrà tentare la separazione degli eventuali elementi che si suppongono costituirlo, studiarlo insomma sotto ogni ri-

guardo. Questa raccolta su larga scala dell'argo e dell'elio ci proponiamo di farla al più presto.

Da altri esperimentatori nei gas che si sviluppano da sorgenti di acque minerali vi sono riscontrate quantità più o meno grandi di argo e di elio. Nei gas delle sorgenti di Wildbad nella Foresta Nera trovò H. Kayser il 2 $^0/_0$ di argo con dell'elio. In quelli della sorgente di Bath Lord Rayleigh riscontrò 13,6 per mille di argo e 1,2 per mille di elio. Ed argo ed elio è stato trovato da Ch. Bouchard e da L. Troost nei gas delle sorgenti azotate dei Pirenei: quelle di Cauterets, e precisamente le fonti Raillière, Des Oeufs, Espagnol, Caesar, furono studiate anche da W. Ramsay e M. Travers, che constatarono nel residuo gassoso la presenza dei due elementi senza però stabilirne la quantità; non videro però nello spettro nessuna riga nuova, come aveva annunziato di aver visto il dottor Ch. Bouchard. Molto ricca in argo e in elio sarebbe, secondo Ch. Moureau la sorgente di Maizières (Côte-d'Or) che conterrebbe dal 7 al 10 $^0/_0$ di miscuglio; ma pur troppo mancano le indicazioni sulle proporzioni relative dell'uno e dell'altro elemento e anche la certezza che il residuo fosse soltanto da essi costituito. Nei gas delle sorgenti di Buston fu riscontrato circa il 2 $^0/_0$, in quelli delle acque di Allhusens Well presso Middlesborough dal 0, 4 al 0, 5 $^0/_0$ di argo: i gas di una sorgente bollente di Reykiavik in Islanda avevano l' 1,14 $^0/_0$ di argo senza elio Nel salgemma di Tees presso Middlesborough erano inclusi dei gas, la cui analisi aveva già prima mostrato che vi era in essi il 2,05 $^0/_0$ di metano e il 97,95 di azoto; P. Bedson e S. Shaw trovarono nell'azoto 1,24 $^0/_0$ di argo. Assai ricche in argo sono pure alcune sorgenti esaminate recentemente da W. Ramsay e Morris V. Travers. Nella Old Sulphur Well, vicino a Harrogate da una damigiana di acqua ebbero 650 c. c. di gas, da cui 45 c. c. d'argo (6,9 $^0/_0$) e nella Strathpeffer Well pure da una damigiana di acqua ebbero 1 litro di gas e da questo 22 c. c. di argo (2,2 $^0/_0$). Argo nelle proporzioni di 1,04 a 1,16 $^0/_0$ trovò M. Bamberger nei gas ricchissimi in azoto della sorgente Pechtoldsdorf vicino a Vienna. Argo fu pure trovato da Schloesing, figlio, nei gas combustibili delle miniere di carbon fossile e veramente, rispetto all'azoto nelle proporzioni stesse che si trova nell'aria, cosicchè non si può escludere, anzi vi è ogni ragione di

ritenere, che derivi dall' aria stessa [1]. È facile vedere che le emanazioni dei Bagni della Porretta sono tra le più ricche in argo e quelle dei soffioni boraciferi in elio rispetto al residuo totale non assorbibile nè combustibile. Noi anzi riteniamo, senza escludere che alcuni gas delle sorgenti dei Pirenei possano contenere più elio, che quello dei soffioni di Larderello, considerando che è incondottato, che si può avere sotto fortissima pressione, cosicchè la raccolta e gli assorbimenti sul luogo non presentano nessuna difficoltà, sia da ritenersi come la sorgente più comoda, più abbondante e più economica che sin qui si conosca per ottenere l' elio in forti quantità.

A proposito del riconoscimento e del dosamento dell' argo e dell' elio sarebbe desiderabile, per non introdurre nella scienza dati inesatti, che prima di affermare che in un dato gas vi sono uno o tutti e due questi elementi si facessero delle misure spettrali e non si chiamasse residuo inassorbibile che quello che mostra allo spettroscopio di non contenere azoto oppure soltanto tracce: troppo è facile ingannarsi sulla cessazione definitiva dell' assorbimento e troppe cause possono determinare quella apparente. Anche sarebbe utile che si dessero sempre, almeno approssimativamente, le misure delle lunghezze d' onda delle righe vedute: qualunque spettroscopio è sufficiente. Non staremo a ricordare quante illusioni si sono avute sin qui: righe nuove che appartenevano invece ad elementi conosciuti, righe attribuite all'argo o all' elio o a delle loro ipotetiche combinazioni e che invece spettavano al mercurio, o agli idrocarburi e così via.

In una Memoria di prossima pubblicazione tratteremo dell'esame dei gas e delle sublimazioni del Vesuvio e dei Campi Flegrei. L' argomento è assai interessante giacchè la scoperta dell' elio in terra si deve, come è noto, a un Italiano, al prof. L. Palmieri, che nel 1882 lo intravide collo spettroscopio in una sublimazione vesuviana.

Padova. Istituto di Chimica generale dell' Università. Gennajo 1897.

---

[1] Per la letteratura dell' argomento, Mugdan. loc. cit., Centralblatt, 1896 e 1897. W. Ramsay e Morris V. Travers "The gaseous Constituents of certain Mineral Substances and Natural Waters" (Proceedings of the Royal Society, vol. LX, pag. 442, anno 1897).

Azione del cloro sopra alcuni eteri del fenolo e del β-naftolo;

di A. CURATOLO.

La letteratura chimica non registra che pochi derivati di salicilati dei varii fenoli, cioè alcuni prodotti bromo-, nitro- e amidosostituiti del salolo e dei salicilati di naftile (α e β) [1].

Ho creduto utile di portare un contributo alla conoscenza di questi corpi occupandomi della preparazione di *cloroderivati* di alcuni di questi eteri composti, tanto più che un tentativo in cui fu impiegato come clorurante il cloruro di solforile, era fallito rimanendo questo reattivo senza azione, laddove agisce facilmente con molte altre sostanze organiche.

Feci agire il cloro sopra soluzioni sia alcooliche, sia acetiche del salicilato di fenile, del salicilato e del benzoato di β-naftile ottenendo i composti clorosostituiti, infra descritti.

La saponificazione di questi derivati mostra che, per quello che riguarda i salicilati, il cloro entra a preferenza in quella parte della molecola che costituisce il gruppo acido. Ciò non sarebbe un'analogia di quanto osservarono Stenhouse [2] e Mosso [3], secondo i quali il cloro agendo sul benzoato di fenile si sostituisce nel nucleo fenolico e non nel benzoico. Ma è assai probabile che nel caso presente la sostituzione del cloro venga influenzata molto dalla presenza dell'ossidrile libero nel gruppo acido dell'etere composto, nel senso da formarsi appunto derivati di acidi clorosalicilici.

Passando alla descrizione dei prodotti ottenuti fo notare che il metodo seguito fu quello di far gorgogliare il cloro secco nella soluzione dell'etere composto sino a che si osservasse un principio di formazione di cristalli o sino a che cessasse lo sviluppo di calore che dapprima si aveva nella reazione.

Monoclorosalolo. Porzioni di grammi 4 di salolo sciolti in gr. 40

(1) Kauschke, Iourn. f. prakt. Chem., (2) **51**, 211; Eckenroth e Wolff, Berichte **26**, 1468.
(2) Annalen, **53**, 77, 99.
(3) Annali di Chim. e Farmacologia (4) **6**, 184.

di *alcool* furono sottoposti alla corrente di cloro. Si deposero dei cristalli incolori, aghiformi, che ricristallizzati dall'alcool fondevano costantemente a 81-83°.

All'analisi:

Gr. 0,2456 fornirono gr. 0,1440 di cloruro di argento.

Per 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C^{13}H^9O^3Cl$
Cloro	14,49	14,28

Questa sostanza è insolubile in acqua, solubile in alcool bollente, acido acetico, etere, benzolo, solfuro di carbonio.

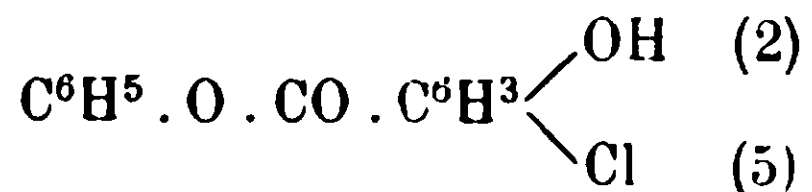
Saponificatala con soluzione acquosa di idrato potassico, si acidificò il liquido risultante, si sovrasaturò con carbonato ammonico e si distillò a vapor d'acqua. Dalla soluzione del sale ammonico, rimasta indietro, si mise in libertà l'acido che venne poi cristallizzato più volte dall'acqua bollente. Fu riconosciuto per acido 5-clorosalicilico dal punto di fusione sito a 171° e dalle altre proprietà.

Gr. 0,1847 di sostanza, disseccata nel vuoto, diedero gr. 0,1519 di cloruro argentico.

Cioè per 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C^7H^5O^3Cl$
Cloro	20,35	20,58

Al monoclorosalolo descritto compete quindi la formula:

$$C^6H^5 . O . CO . C^6H^3 \begin{cases} OH & (2) \\ Cl & (5) \end{cases}$$

Diclorosalolo. Sopra soluzioni di gr. 4 di salolo in 40 di *acido acetico* si fece agire il cloro. Ebbesi un abbondante deposito di cristalli, che cristallizzati più volte dall'alcool, vennero disseccati e sottoposti all'analisi.

Gr. 0,2420 di sostanza fornirono gr. 0,2498 di cloruro d'argento.

Per 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C^{13}H^{8}O^{3}Cl^{2}$
Cloro	25,42	25,08

Il diclorosalolo è in cristalli aghiformi, incolori, fusibili a 115-116°, insolubili nell'acqua, poco solubili nell'acido acetico, ma solubili in alcool bollente, etere, benzolo, solfuro di carbonio.

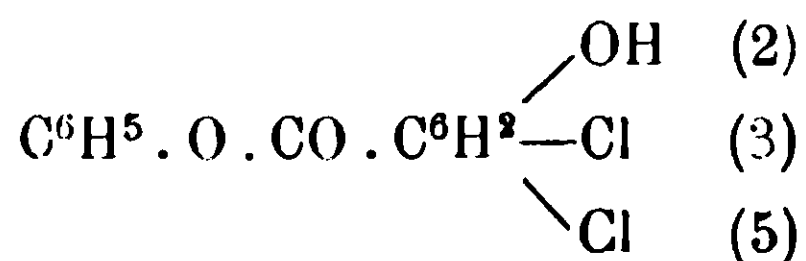
Per saponificazione se ne ricavò, nel modo detto pocanzi pel monoclorosalolo, acido 3,5-diclorosalicilico, fusibile a 214°.

Gr. 0,1722 di sostanza diedero gr. 0,2376 di AgCl.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C^{7}H^{4}O^{3}Cl^{2}$
Cloro	34,14	34,30

Al diclorosalolo devesi perciò attribuire la formula:

$$C^{6}H^{5}.O.CO.C^{6}H^{2}\begin{cases} OH & (2) \\ Cl & (3) \\ Cl & (5) \end{cases}$$

Triclorobetolo. Facendo gorgogliare il cloro in soluzioni di 10 parti di alcool ed 1 parte di salicilato di β-naftile si deposero piccole quantità di un corpo cristallino giallo. L'alcool per aggiunta di acqua o per svaporamento non fornì poi che sostanza resinosa. I cristalli raccolti e cristallizzati dall'acido acetico bollente vennero analizzati previo disseccamento nel vuoto sopra potassa.

Gr. 0,2322 di prodotto fornirono gr. 0,2744 di cloruro d'argento.

Cioè per 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C^{17}H^{9}O^{3}Cl^{3}$
Cloro	29,23	28,98

Il triclorobetolo cristallizza in aghi appiattiti di colore giallo. Fonde a 155-157°. Si scioglie pochissimo in alcool bollente, meglio in acido acetico caldo, etere, benzolo. In acqua è affatto insolubile.

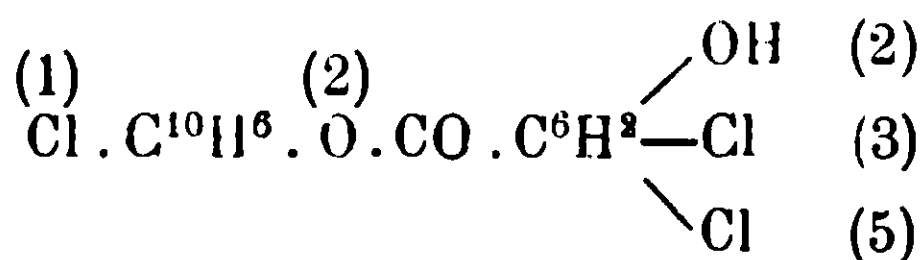
Per saponificazione fornì l'acido 3,5-diclorosalicilico fusibile a 214° ed un'altra sostanza volatile col vapore d'acqua in presenza di ammoniaca. Quest'ultima cristallizzata dalla ligroina, fondeva a 69-70° ed all'analisi diede numeri corrispondenti ad un monocloronaftol.

Gr. 0,2112 di sostanza diedero gr. 0,1683 di cloruro d'argento.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C^{10}H^7OCl$
Cloro	19,71	19,88

Questo corpo rimane quindi caratterizzato come 1-cloronaftol(2), ed il triclorobetolo da cui fu ricavato deve avere la costituzione:

$$\overset{(1)}{Cl}.C^{10}H^6.\overset{(2)}{O}.CO.C^6H^2\begin{cases} OH & (2) \\ Cl & (3) \\ Cl & (5) \end{cases}$$

Tetraclorobetolo. La soluzione acetica del salicilato di β-naftol (1 : 10), sottoposta all'azione del cloro lascia depositare un abbondante magma cristallino. Questo, spremuto e cristallizzato diverse volte dall' acido acetico, fonde sempre poco nettamente fra 192 e 197°.

Ciò nonostante il risultato dell' analisi è soddisfacente per un tetracloroderivato.

Gr. 0,1443 di sostanza fornirono gr. 0,2072 di cloruro d'argento.

Per 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C^{17}H^8O^3Cl^4$
Cloro	35,52	35,37

Dai prodotti di saponificazione però si arguisce che questo corpo è un miscuglio. Infatti oltre ad acido 3,5-diclorosalicilico si ottiene una sostanza che passa col vapore acqueo e che quantunque depurata mediante ripetute cristallizzazioni frazionate dall'alcool acquoso e poi dalla ligroina non ha un punto di fusione costante li-

quefacendosi fra i 90 ed i 105°. L'analisi dimostra che si tratta di bicloronaftoli.

Difatti:

Gr. 0,1812 di sostanza diedero gr. 0,2450 di cloruro argentico.

E per 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C^{10}H^{6}OCl^{2}$
Cloro	33,44	33,33

Per ossidazione con acido nitrico non si ricava altro che acido ftalico senza traccia di cloro.

Devesi quindi concludere che il miscuglio è formato da diversi dicloronaftoli (β), i quali non possono separarsi per cristallizzazione frazionata e contengono il cloro esclusivamente nel nucleo che porta l'ossidrile. Composti analoghi furono già descritti da Zincke e Kegel (1) cioè l'1,3-dicloronaftol (2) e l'1,4-dicloronaftol (2) coi punti di fusione siti rispettivamente a 81° e 123°. Non è improbabile che l'uno o l'altro di questi corpi sia contenuto nel miscuglio fus. a 90-105° da me ottenuto; però non essendo riuscito, dopo molti tentativi infruttuosi, ad isolarne alcuno, non posso asserire nulla di preciso.

Benzoato di β-naftile tetraclorurato. La corrente di cloro fa precipitare una sostanza oleosa dalle soluzioni di benzoato di naftile nella quantità decupla sia di alcool sia di acido acetico. Per aggiunta di acqua se ne depone un'altra porzione. L'olio disseccato con cloruro di calcio e distillato più volte frazionatamente passa in massima parte fra 178 e 180°, colorato appena in giallognolo. Dalla analisi si rileva che vennero sostuiti 4 atomi di cloro.

Difatti:

Gr. 0,2653 di sostanza diedero gr. 0,3925 di cloruro d'argento.

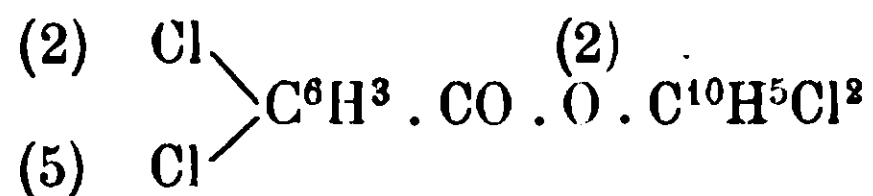
Calcolando per 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C^{17}H^{8}O^{2}Cl^{4}$
Cloro	36,60	36,71

Per saponificazione il prodotto si resinificò in buona parte. Tut-

(1) Berichte 21, 3385-87.

tavia potè isolarsi una piccola quantità di acido clorurato che per il punto di fusione a 155-156^0 e per le altre proprietà venne riconosciuto come acido 2,5-diclorobenzoico. Lasciando indeterminata la posizione che il cloro ha preso nel gruppo naftolico, il tetracloroderivato sarà rappresentato dalla formula:

$$\begin{matrix}(2)\ Cl \\ (5)\ Cl\end{matrix} \Big\rangle C^6H^3 . CO . \overset{(2)}{O} . C^{10}H^5Cl^2$$

Palermo. Istituto chimico dell'Università.

Intorno alla dilatazione nella soluzione dei sali ammoniacali; ricerche di U. SCHIFF ed U. MONSACCHI.

(*Giunta il 25 ottobre 1897*).

2ª PARTE [1]

I Cloruri delle basi etiliche.

Continuando le nostre ricerche intorno alla dilatazione nella soluzione dei sali ammoniacali, abbiamo studiato i relativi cambiamenti di volume nei cloruri degli etilammoni, per decidere se si abbia dilatazione anche nella soluzione di questi cloruri sostituiti e se alla successiva sostituzione di etile al posto dell'idrogeno dell'ammonio, corrisponda sempre lo stesso cambiamento nel volume della soluzione.

Il metodo di lavoro era esattamente quello esposto nella prima memoria. Il disseccamento dei sali nei picnometri medesimi o negli altri vasi in cui si fecero le pesate, è, per questi composti estremamente igroscopici, una delle più essenziali condizioni per la riuscita delle operazioni e per la precisione dei resultati.

Cloridrato di etilamina.

Il preparato adoperato era cristallizzato in isquame incolore, le quali, in più grande quantità, cominciarono a fondere sopra 100° ed erano completamente fuse a 105°. Per raggiungere determinazioni alquanto concordanti del peso specifico era necessario di fondere il sale nel picnometro vuotato d'aria e di riempirlo poi di benzina, disseccata per mezzo dello stesso sale. In questo modo la benzina entra forzatamente nelle fessure che si formano nel raffreddamento del sale. Quest'ultimo è quasi insolubile nella benzina. Per il liquido disseccato sul sale e saturo di questo fu trovato

$$D\ 21/4^{\circ} = 0{,}87858.$$

(1) Per la prima parte V. Gazz. chim. ital. XXVII, p. 117 (1897).

Le determinazioni della densità del sale davano i valori:

$$\left.\begin{array}{l}1,2045\\1,2002\\1,2089\end{array}\right\}\ \text{media } 1,2045 \text{ a } 21/4^0$$

La soluzione acquosa satura a 17° rinchiude il 70,59 % di sale, corrispondente approssimativamente alla proporzione molecolare $C^2H^8NCl+2H^2O$, che esige il 69,4 % di sale. Una parte di sale si scioglie perciò a 17° in p. 0,42 di acqua.

Pesando le relative quantità di sale e di acqua bollita, furono preparate due soluzioni al 65 ed al 60 %. Da queste furono ottenute le altre soluzioni per mezzo di un allungamento sistematico, nel quale le quantità di acqua non furono misurate, ma pesate. I seguenti valori furono trovati per le soluzioni a 21/4°.

%	D	%	D
65	1,0496	60	1,0481
45	1,0414	50	1,0441
35	1,0343	40	1,0380
25	1,0253	30	1,0299
15	1,0150	20	1,0202
5	1,0039	10	1,0095

Si trova inoltre una determinazione eseguita da W. H. Perkin sen. [1].

%	D 20/20°	calc. per D 20/4°
60,58	1,0505	1,0486.

Col volume di 100 gr. di soluzione, calcolato a seconda di questi pesi specifici, confrontiamo nel seguente quadro il volume di 100 gr. dei componenti prima della soluzione. Per questi calcoli, come pure per tutti gli altri, occorrenti in questa memoria, la densità dell' acqua è messa 0,99805.

[1] Iourn. chem. soc. voi. **55**, p. 713-715. — In quest' ultimo tempo A. Kanitz (Zeitschr. phys. Chem. **22**, 345) ha pubblicate alcune determinazioni per soluzioni molto allungate (1 mol. di salo per 1 a 8 litri di acqua). — Di questi dati non abbiamo più potuto servirei.

%	Vol. di 100 g. di soluzione	Volume dei componenti	Dilatazione	Dilatazione per 100 vol.
65	95, 2742	89, 0148	6, 2594	7, 016
60,58	95, 3537	89, 7834	5, 5730	6, 207
60	95, 4056	89, 8915	5, 5150	6, 135
50	95, 7785	91, 6088	4. 1697	4, 552
45	96, 0197	92, 4675	3, 5522	3. 809
40	96, 3357	93, 3262	3, 0095	3, 225
35	96, 6843	94, 1849	2, 4994	2, 654
30	97, 0986	95, 0436	2, 0550	2, 162
25	97, 5280	95, 9023	1, 6857	1, 758
20	98, 0134	96, 7609	1, 2525	1, 294
15	98, 5163	97, 6196	0, 8967	0, 919
10	99, 0553	98, 4783	0, 5770	0, 586
5	99, 6086	99, 3370	0, 2716	0, 273

Cloridrato di dietilamina.

Il sale leggermente colorato in giallastro dava nella determinazione volumetrica (Volhard) del cloro il 32,94 % di cloro, invece dei calcolati 33,02 %.

La benzina disseccata sul sale mostrava

$$D\ 21/4^0 = 0{,}88044.$$

Il peso specifico del sale fu trovato:

$$\left.\begin{array}{l}1{,}0470\\1{,}0473\end{array}\right\}\text{media } 1{,}04715 \text{ a } 21/4^0.$$

La soluzione acquosa concentrata è un liquido sciropposo; la solubilità non fu determinata.

Due serie di determinazioni di pesi specifici delle soluzioni davano i seguenti valori a $21/4^0$:

per 100	D	per 100	D
42	1,0130	48	1,01408
28	1,0084	36	1,01133
21	1,0056	24	1,00675
14	1,0028	16	1,00353
7	1,00034	12	1,00207
4	0,99944	6	1,00006.

Perkin ha data la determinazione:

%	D 20/20°	calc. per D 20/4°
61,58	1,0164	1,0146

Il confronto del volume di 100 grammi di soluzione con quello dei componenti, conduce al seguente quadro per le dilatazioni:

%	Vol. di 100 g. di soluzione	Volume dei componenti	Dilatazione	Dilatazione per 100 vol.
61,58	98, 5580	97, 2970	1, 2610	1, 296
48	98, 6111	97, 9426	0, 6685	0, 682
42	98, 7145	98, 2242	0, 4903	0, 499
36	98, 8792	98, 5058	0, 3734	0, 379
28	99, 1690	98, 8814	0, 2876	0, 291
24	99, 3292	99, 0691	0, 2601	0, 262
21	99, 4472	99, 2099	0, 2373	0, 239
16	99, 6484	99, 4447	0, 2037	0, 205
14	99, 7222	99, 5385	0, 1837	0, 185
12	99, 7934	99, 6324	0, 1610	0, 162
7	99, 9656	99, 8671	0, 0985	0, 099
6	99, 9940	99, 9141	0, 0799	0, 080
4	100, 0560	100, 0079	0, 0481	0, 048

Cloridrato di dietilamina in alcool.

La densità di una soluzione del sale al 22,63 % in alcool di 0,7947 a 15/15° fu determinata da Perkin a 0,8417 per la stessa temperatura. Da questi valori si deduce il volume di 100 g. dei componenti a 15/15° . . . . cc. 118, 969
il volume di 100 g. di soluzione . . . . cc. 118, 807

perciò *contrazione* di 0, 162
e per 100 volumi 0, 136

Si confrontino con questi valori alcuni altri della prima nostra memoria. Così il nitrato ammonico si scioglie nell'alcool metilico con *contrazione*. Il joduro ammonico che si scioglie con piccola contrazione già nell'acqua, mostra una contrazione quasi tripla nella sua soluzione alcoolica.

Il cambiamento di volume nella soluzione del cloridrato di dietilamina è dunque perfettamente d'accordo con quei pochi valori della nostra prima memoria, che si riferiscono a soluzioni alcooliche.

Cloridrato di trietilamina.

L'analisi del sale diede il 26,21 per 100 di cloro invece dei calcolati 25,82 per 100. Pare perciò che il sale contenesse ancora una piccola quantità di cloridrato di dietilamina, di cui non lo si può liberare per sola cristallizzazione.

Usando una benzina, disseccata sul sale, della densità 0,87932 a 21/4°, si trovò alla stessa temperatura per il sale il peso specifico

$$\left.\begin{matrix}1,0692\\1,0685\end{matrix}\right\}\text{ media } 1,06885.$$

La benzina scioglie appena una traccia di sale; l'acqua a 25-30° ne scioglie quasi una volta e mezza il proprio peso, corrispondente presso a poco alla proporzione molecolare di 1 mol. di sale a $5H^2O$, che esige il 60 %. La soluzione concentrata è nuovamente un sciroppo.

Due serie di determinazioni davano i seguenti pesi specifici delle soluzioni a 21/4°:

per 100	D.	per 100	D.
54	1,0157	48	1,0134
45	1,0118	40	1,0094
36	1,0075	32	1,0057
27	1,0037	24	1,0025
18	1,00057	14	0,9995
9	0,9986	4	0,9984

Perkin ha trovato:

per 100	D 20/20°	calc. per D 20/4°
57,26	1,0184	1,0166.

Il seguente quadro dà la dilatazione, calcolata dal confronto del volume di 100 g. di soluzione con quello di 100 g. dei componenti:

%	Vol. di 100 g. di soluzione	Volume dei componenti	Dilatazione	Dilatazione per 100 vol.
57,26	98, 5938	96, 3861	2, 2077	2, 291
54	98, 4573	96, 6116	1, 8457	1, 910
48	98, 6724	97, 0098	1, 6626	1, 714
45	98, 8350	97, 2089	1, 6261	1, 673
40	99, 0607	97, 5408	1, 5199	1, 558
36	99, 2563	97, 8062	1, 4501	1, 483
32	99, 4326	98, 0718	1, 3608	1, 387
27	99, 6333	98, 4037	1, 2296	1, 249
24	99, 7505	98, 6017	1, 1488	1, 165
18	99, 9429	99, 0010	0, 9414	0, 951
14	100, 0452	99, 2665	0, 7787	0, 784
9	100, 1356	99, 5983	0, 5373	0, 539
4	100, 1588	99, 9302	0, 2286	0, 229

Cloruro di tetretilammonio.

Il sale è alquanto solubile nella benzina; perciò fu adoperata una ligroina, sempre disseccata sul sale medesimo. Per questo liquido fu trovato:

$$D\ 21/4^0 = 0{,}68329.$$

Per il peso specifico del cloruro resultarono i valori:

$$\left.\begin{matrix}1{,}0804\\1{,}0798\end{matrix}\right\}\ \text{media } 1{,}0801 \text{ a } 21/4^0.$$

Per pesata fu preparata una soluzione al 63 $^0/_0$ ed in essa fu dosato volumetricamente il cloro, per la riprova tanto del contenuto della soluzione, quanto della purezza del sale.

$$\text{g. } 0{,}650 \text{ di soluzione consum. cc. } 24{,}74 \text{ di } \frac{AgNO^3}{10} =$$

$$= \text{g. } 0{,}08783\ \text{Cl.} = \text{g. } 0{,}4094 \text{ di sale} = 62{,}992\ ^0/_0$$

Segue il quadro delle densità trovate per le soluzioni

per 100	D 21/4°
63	1,0366
42	1,0176
28	1,0085
21	1,0044
14	1,0017
7	0,9998
4	0,9988

Da una determinazione di Perkin si calcola per interpolazione rettilinea

per 100	D 15/15°	D 25/25°	calc. per D 20/4°
55,62	1,0323	1,0285	1,0286.

Per riprova fu dosata pure la quantità di sale nella soluzione al 7 $^0/_0$, ottenuta per allungamento sistematico e fu trovato il 7,016 $^0/_0$.

Evaporate le soluzioni a bagnomaria in una cassola di platino e disseccato il sale, come il sale originale, in una corrente di aria secca e poi nel vuoto a caldo, rimaneva una massa cristallina, alquanto trasparente e quasi dell' aspetto del bianco di balena, la quale, invece dei 21,85 per 100 di cloro calcolato, non ne rinchiudeva che il 20,53 per 100. Le soluzioni preparate con questo sale ripreso, mostravano alla stessa temperatura e concentrazione dei pesi specifici notevolmente inferiori a quelli delle soluzioni del sale originale, p. e.:

per 100	sale originale	sale ripreso
63	1,0366	1,0324
42	1,0176	1,0147
28	1,0085	1,0064
21	1,0044	1,0028
14	1,0017	1,0009

Soluzioni preparate con un sale ripreso una seconda volta davano dei pesi specifici ancora un poco più bassi. Trattandosi qui di un sale alterato, abbiamo creduto di doverci attenere alla sola prima serie per il calcolo dei cambiamenti di volume [1].

per 100	Vol. di 100 g. di soluzione	Vol. di 100 g. dei componenti	Dilatazione	Dilatazione per 100 volumi
63	96, 4623	95, 4012	1, 0611	1, 112
55,62	97, 2195	95, 9526	1, 2669	1, 320
42	98, 2650	96, 9988	1, 2662	1, 305
28	99, 1585	98, 1241	1, 0344	1, 054
21	99, 5616	98, 5982	0, 9634	0, 997
14	99, 8265	99, 1300	0, 6965	0, 703
7	100, 0184	99, 6628	0, 3556	0, 357
4	100, 1840	99, 8910	0, 2930	0, 293

[1] Se per mezzo di una sostituzione inversa si fossero formati alcool e cloridrato di trietilamina, il tenore in cloro doveva aumentare, mentre che l'analisi conduce invece ad una diminuzione. Per altro il sale alterato, trattato colla potassa al 20 $^0/_0$, anche a caldo,

Diamo qui in primo luogo una tavola delle curve dei pesi specifici delle soluzioni ed in essa, per confronto, abbiamo compreso anche la curva per le soluzioni di cloruro ammonico. Si vede al primo colpo d' occhio, che le curve per i cloruri di trietilammina e tetretilammonio hanno un percorso non molto differente di quella per il cloruro ammonico. Le curve per i cloridrato di di- e trietilamina, simili fra di loro, si discostano da quelle dei tre altri sali. Riusciva in precedenza per i pesi specifici delle soluzioni di molti sali, massime inorganici, di riassumere i dati sperimentali in una sola formola d' interpolazione. Nel caso presente le curve dimostrano subito, che per raggiungere una sufficiente approssimazione ci vorrebbero per ogni sale due o tre formole, valide soltanto in limiti molto ristretti. Rinunziamo perciò ad aggiungere tali formole. Per esigenze pratiche permette il formato della tavola di trovare facilmente dei pesi specifici ricercati per mezzo d' interpolazione grafica, come essa pure si presta ad altri confronti tra i pesi specifici della soluzione dei cinque sali. Ad esempio, resulta da simili confronti, che le soluzioni al 49,8 $^0/_0$ dei cloridrati di di- e tri- etilamina hanno lo stesso peso specifico 1,0143, come l'eguale peso specifico 1,0082 mostrano le soluzioni al 27,6 $^0/_0$ di cloridrato di dietilamina e del cloruro di tetretilammonio. È poi molto probabile, che le soluzioni al 70,8 $^0/_0$ di cloridrato d' etilamina e di cloruro di tetretilammonio abbiano lo stesso peso specifico 1,0510.

I quattro dati provenienti da altre ricerche di Perkin entrano benissimo nelle nostre tavole, a maggiore conferma e completamento delle medesime. Nelle tavole sono segnati con un P.

Una seconda tavola rinchiude le curve per le dilatazioni per-

non sviluppa nessuna base volatile. La reazione neutra del sale esclude poi, che una piccola quantità si sia decomposta in acido cloridrico ed in idrato di tetraetilammonio. Il modo adoprato di disseccamento non permette la supposizione, che il sale contenesse ancora dell'acqua. D'altronde i cloridrati delle tre etilamine furono riprese nello stesso modo dalle loro soluzioni acquose, senza che alterazione abbia avuto luogo. — Non sarebbe impossibile, che due o più molecole di cloruro di tetretilammonio, eliminandosi una mol. di EtCl., formassero un monocloridrato di una base di composizione più complicata in piccolissima quantità. Nelle fabbriche, che preparano cloruro di tetretilammonio puro in più grande quantità, si potrà decidere, se questo sale subisce normalmente un' alterazione nella evaporazione della sua soluzione acquosa.

centuali nella soluzione dei cinque sali. Si vede che in questo riguardo soltanto il cloridrato d'etilamina mostra un tracciato alquanto simile a quello del cloruro d'ammonio. Simili fra di loro, ma differenti dei due primi, sono pure i tracciati per i cloridrati di di- e tri- etilamina.

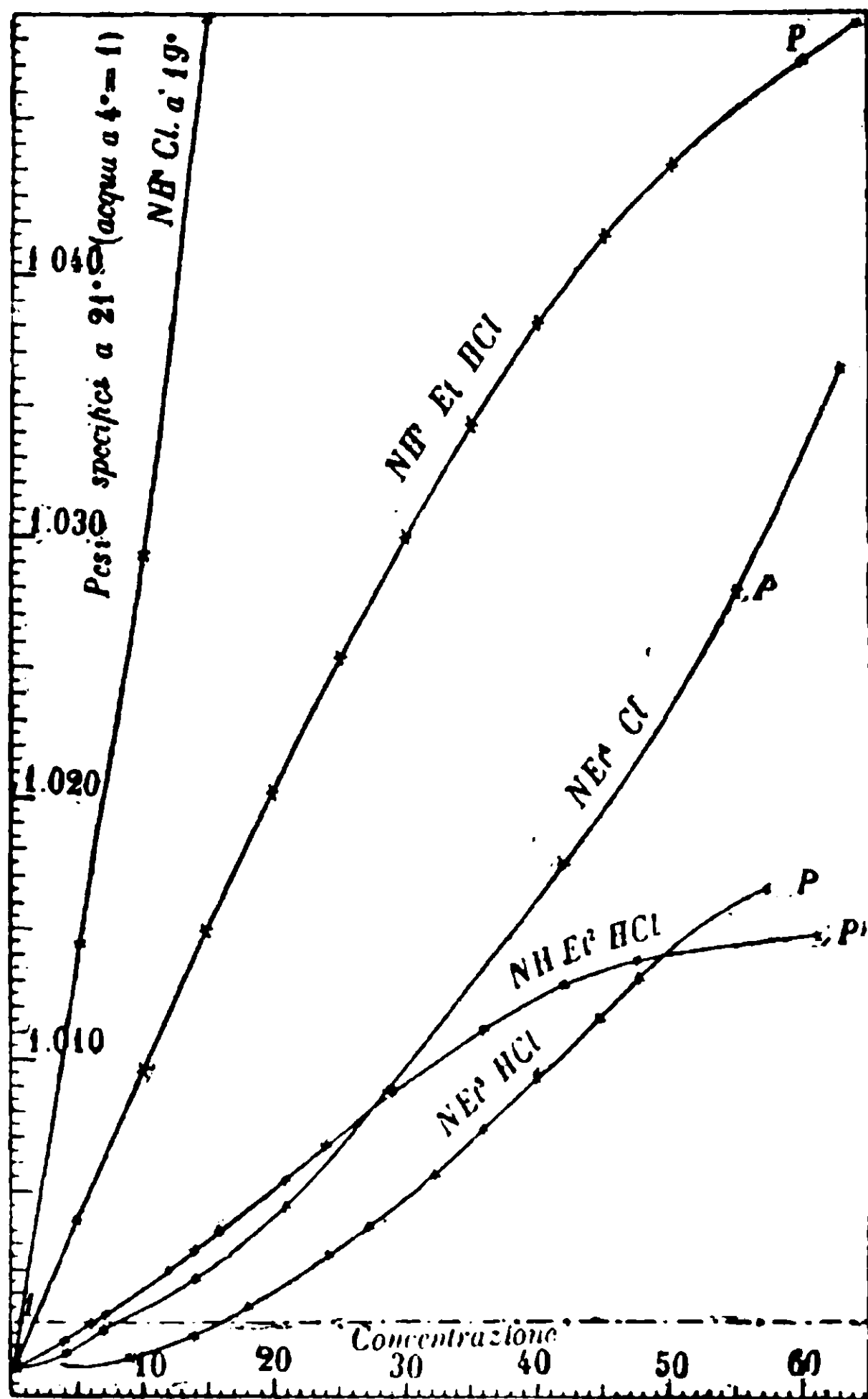



Tavola I.

Come qualche cosa di completamente diverso si dimostra il cloruro di tetretilammonio. Il tracciato talmente particolare ci fece sulle prime dubitare della purezza del sale ed era per questo, che n'abbiamo fatto parecchi dosamenti di cloro. Del resto crediamo utile di fare notare, che a tracciati sensibilmente simili condussero due serie di determinazioni eseguite con sali ripresi

dalle soluzioni. Se, come ammettiamo, per i cloridrati dell'ammoniaca e delle amine, la dilatazione nell'atto della soluzione è in gran parte il resultato di una parziale dissociazione in acido e base, allora i cloruri dei tetrammoni, dai quali direttamente acido non si può separare, devono in questo riguardo mostrare delle condizioni del tutto particolari.

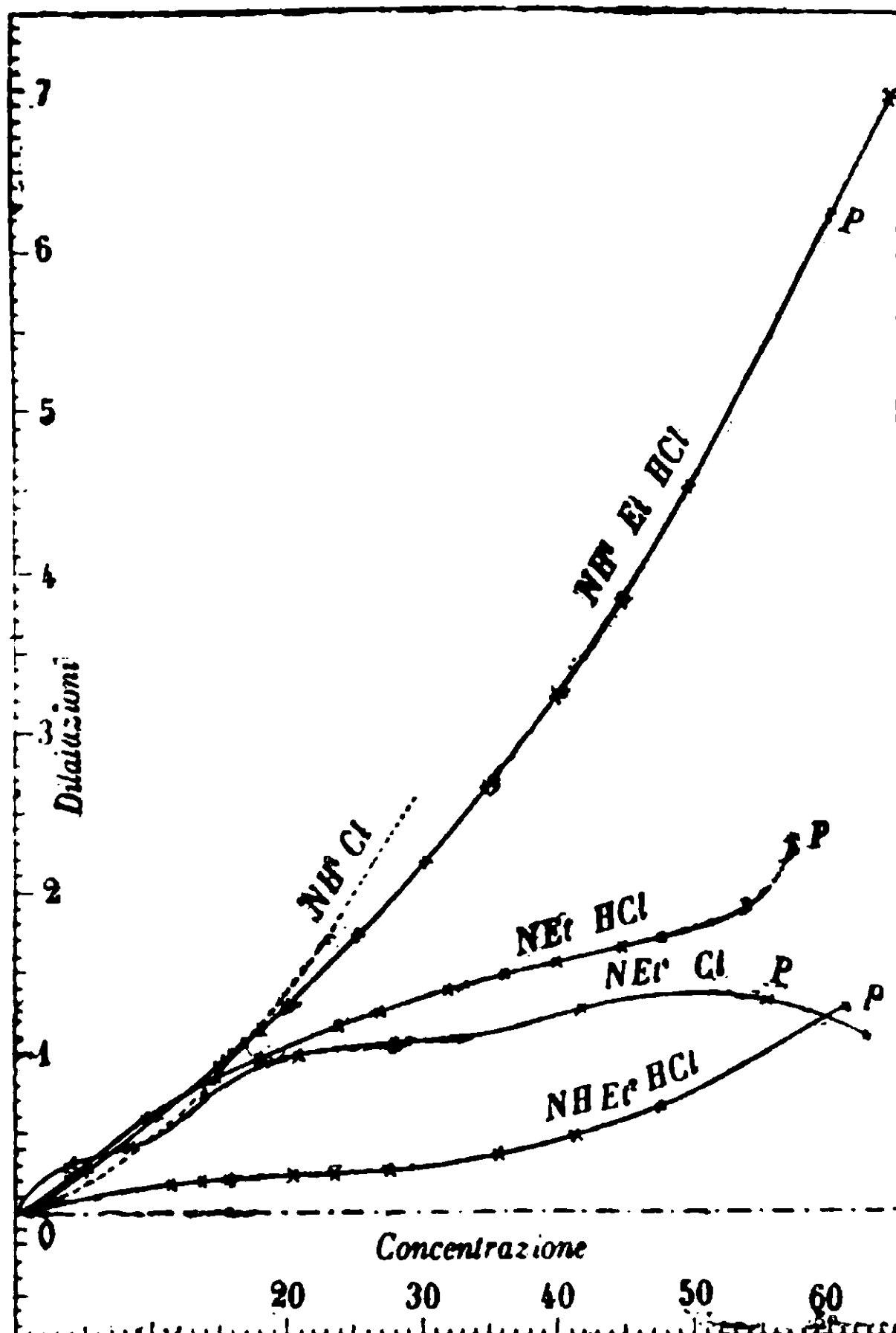



Tavola II.

Nel seguente quadro confrontiamo i pesi specifici e le dilatazioni percentuali in soluzioni di eguale concentrazione *molecolare*, cioè in soluzioni che rinchiudono una molecola dei differenti sali, sciolta sempre nel medesimo numero di molecole di acqua.

Pesi specifici

1 molecola sciolta in	NH^4Cl	$NEtH^3Cl$	NEt^2H^2Cl	NEt^3HCl	NEt^4Cl
$6H^2O$	—	1,0402	1,0143	1,0158	1,0335
$10H^2O$	1,0646	1,0309	1,0119	1,0110	1,0223
$20H^2O$	1,0415	1,0228	1,0065	1,0038	1,0175
		Dilatazione percentuale			
$6H^2O$	—	3,569	0,884	2,025	1,176
$10H^2O$	1,764	2,273	0,406	1,649	1,330
$20H^2O$	0,710	1,533	0,261	1,240	1,085

Nel presente lavoro abbiamo preso le mosse dalla ipotesi, che la curva di dilatazione per il cloruro ammonico debba subire un cambiamento continuo e regolare, se gli atomi d'idrogeno dello ammonio vengono successivamente sostituiti da etile. Esposto il materiale sperimentale ed i valori da esso dedotti, noi vediamo che tale ipotesi non si conferma, almeno nella sua forma più semplice e diretta. Sulla base di considerazioni varie abbiamo tentato di confrontare e di combinare i valori raggiunti, senza che regolarità che sembrarono resultare in singoli casi, si fossero poi confermate in un modo più generale. Rinunziamo perciò di entrare in tali particolarità. In lunghe serie di numeri si potranno sempre scoprire delle approssimazioni fra alcuni di essi, massime se questi numeri, come nel caso nostro, devono stare fra di loro in una qualche relazione fondamentale. Senza dubbio obbediranno ad una legge più generale anche i valori, che per ora ci si presentano come qualche cosa di irregolare, ma ci vogliono altre serie di ricerche simili e la cognizione dei singoli fattori, che come resultato si riuniscono per produrre la dilazione nelle relative soluzioni, per potere riassumere sotto un unico punto di vista la legge che sta in fondo dei cambiamenti di volume osservati.

Firenze. Istituto di studi superiori.

Ossidazione delle idrazossime;
nota I di GIACOMO PONZIO.

(Giunta il 2 gennaio 1898).

In un mio lavoro pubblicato su questa Gazzetta [1] ho dimostrato come per l' azione del tetrossido d' azoto sugli isonitrosochetoni si ottengano gli acilderivati dei dinitroidrocarburi $R.CO.C(N_2O_4).R'$. Siccome i tentativi fatti allo scopo di ottenere, mediante la fenilidrazina, gli idrazoni corrispondenti, non diedero risultati positivi, mi erò proposto di preparare tali idrazoni facendo agire il tetrossido d' azoto, non più sugli isonitrosochetoni, ma sulle idrazossime.

Trovai però che la reazione va in tutt' altro modo: avviene una ossidazione e le idrazossime, come gli osazoni di Pechmann, perdono due atomi di idrogeno, formandosi sostanze che ottengo pure impiegando l' ossido di mercurio giallo.

Mi sono già accertato che la reazione è di indole generale; vista però l' importanza dell' argomento, descrivo ora soltanto le ricerche fatte partendo dalla diacetilidrazossima.

La sostanza che ho ottenuto in questo caso ha la formola grezza $C_{10}H_{11}N_3O$, possiede proprietà basiche, per riduzione perde facilmente l' atomo di ossigeno trasformandosi nel dimetilfenilosotriazolo di Pechmann; lo stesso composto si forma quando la si riscalda cogli idracidi, ed in questa reazione si ottengono anche composti alogenati provenienti dall' addizione di una molecola di idracido ad una di dimetilfenilosotriazolo. Ad essa, tenuto conto del suo modo di formazione, si può attribuire una delle seguenti formolo di costituzione :

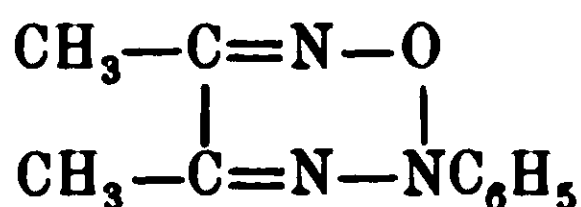
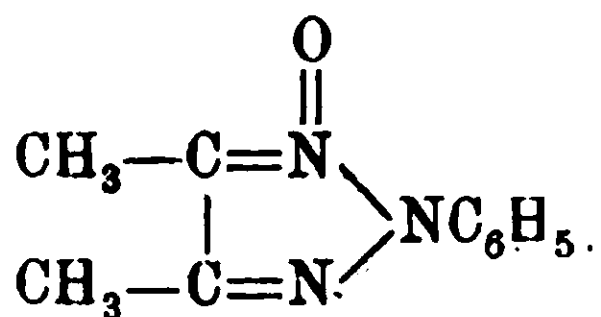
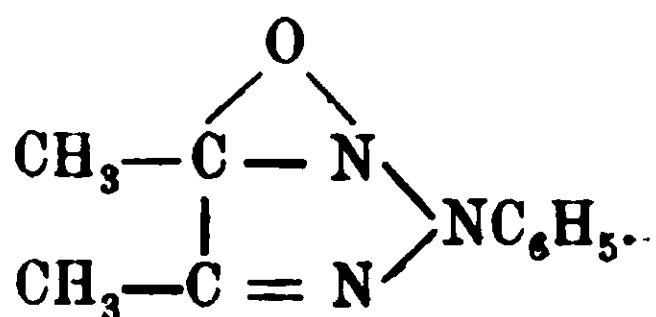
I.

$$\begin{array}{l} CH_3-C=N-O \\ \qquad\ \ | \qquad\quad\ | \\ CH_3-C=N-NC_6H_5 \end{array}$$

II.

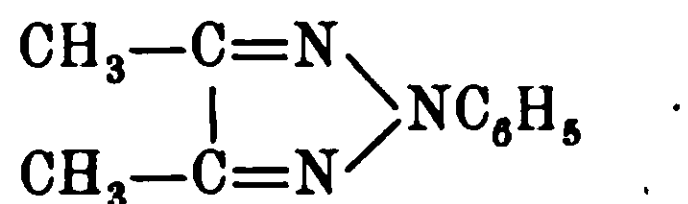
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad O \\ \qquad\qquad\quad \| \\ CH_3-C=N \diagdown \\ \qquad\ \ | \qquad\quad\ \ \rangle NC_6H_5 \\ CH_3-C=N \diagup \end{array}$$

III.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\ O \\ \qquad\quad \diagup \quad \diagdown \\ CH_3-C-N \diagdown \\ \qquad\ \ | \qquad\quad\ \ \rangle NC_6H_5. \\ CH_3-C=N \diagup \end{array}$$

(1) 1897, 27, I, 271.

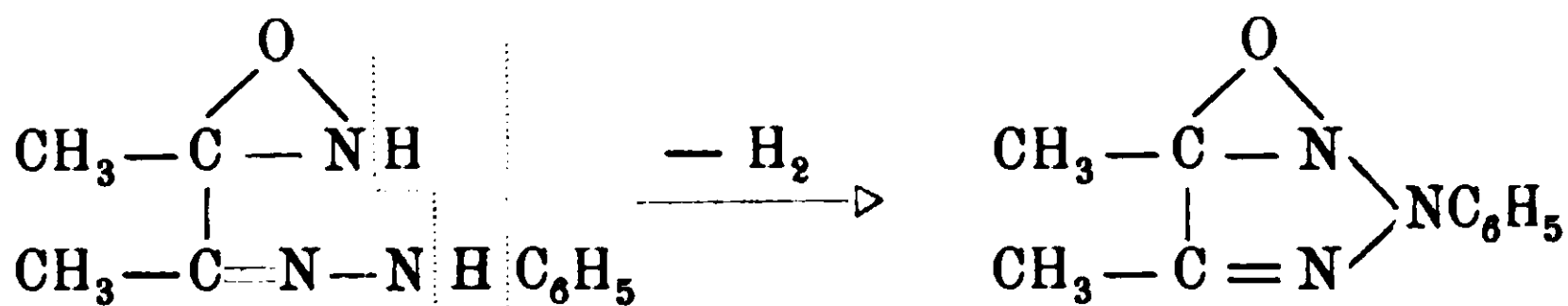
La formola I deve escludersi perchè essa appartiene a composti di recente preparati da Boeseken ([1]) e del tutto diversi dai miei.

Le formole II e III contengono lo stesso nucleo del dimetilfenilosotriazolo di Pechmann ([2]) (2,3-dimetil-n-fenil-pirro-1,4-diazolo):

$$\begin{array}{l} CH_3—C{=}N \diagdown \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\;\; \rangle NC_6H_5 \\ CH_3—C{=}N \diagup \end{array}$$

però la formola II non dà conto del comportamento verso gli idracidi: infatti sostituendo l'atomo di ossigeno con una molecola di idracido si dovrebbe ottenere nient'altro che il sale del dimetilfenilosotriazolo e del resto è poco probabile che un *ossido* di quest' ultimo, contenente un atomo di azoto pentavalente, abbia proprietà basiche più energiche di quelle dell' osotriazolo stesso.

La formola III, che è quella di un 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo, mi sembra invece la più probabile perchè, mentre spiega la facile riducibilità della base in dimetilfenilosotriazolo, si presta meglio a dar conto del comportamento cogli idracidi.

Se la base ha realmente tale formola di struttura, essa deriva da una idrazossima in cui il gruppo —C=N—OH ha assunta la forma tautomera $— \overset{O}{\overbrace{C — NH}}$, quale fu dimostrata esistere negli N-eteri delle ossime aromatiche e recentemente anche delle grasse ([3]). Tale idrazossima, comportandosi coll' ossido di mercurio come gli osazoni nelle esperienze di Pechmann ([4]), perde due atomi di idrogeno:

$$\begin{array}{l} CH_3 — \overset{O}{\overbrace{C — N}}H \\ \quad\quad\;\;\, | \\ CH_3 — C{=}N — NH C_6H_5 \end{array} \xrightarrow{— H_2} \begin{array}{l} CH_3 — \overset{O}{\overbrace{C — N}} \diagdown \\ \quad\quad\;\;\, | \quad\quad\quad\; \rangle NC_6H_5 \\ CH_3 — C = N \diagup \end{array}$$

In quanto al modo di formazione della base mediante il tetros-

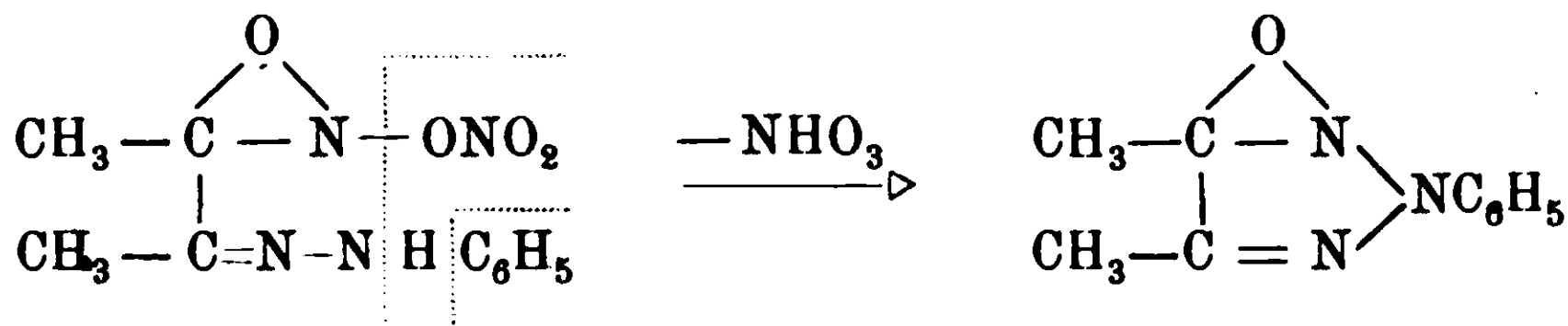
([1]) Réc. Trav. Chim. 1897, **16**, 297.

([2]) Berichte 1888, **21**, 2758.

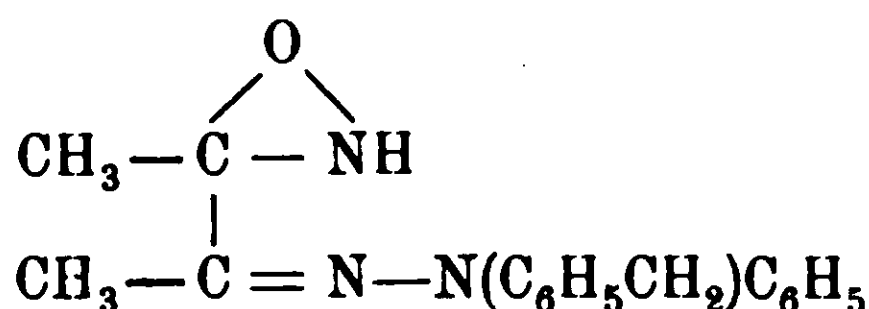
([3]) Dunstan — Journ. Chem. Soc. 1897, **71**, 573.
Pechmann — Berichte 1897, **30**, 2871.

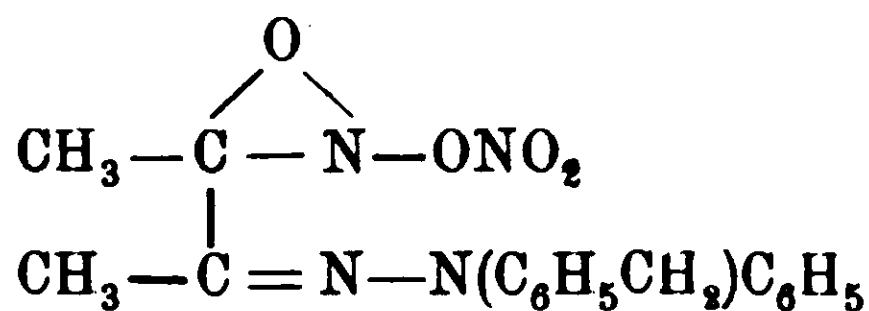
([4]) Berichte — 1888, **21**, 2751.

sido d'azoto, si può supporre che questo agisca prima sulla diacetilidrazossima in modo analogo che sugli isonitrosochetoni ([1]) e che dal composto formatosi si elimini poi una molecola di acido nitrico:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad O \\
CH_3-\overset{\diagup}{C}-\overset{\diagdown}{N}-ONO_2 \\
\qquad\ \ | \\
CH_3-C{=}N-NH\,C_6H_5
\end{array}
\xrightarrow{-NHO_3}
\begin{array}{l}
\qquad\quad O \\
CH_3-\overset{\diagup}{C}-\overset{\diagdown}{N} \diagdown \\
\qquad\ \ | \qquad\quad NC_6H_5 \\
CH_3-C=N \diagup
\end{array}
$$

la cui formazione non ho potuto invero constatare direttamente; siccome però in questa reazione si produce sempre una notevole quantità di un nitroderivato della base, è probabile che questo provenga dall'azione dell'acido nitrico sulla base stessa.

Ho cercato di isolare il composto intermedio sopra accennato, ed all'uopo ho fatto agire il tetrossido d'azoto sulla diacetilbenzilfenilidrazossima ([2]):

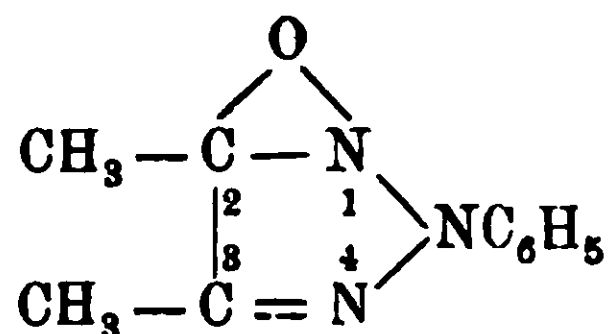
$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad O \\
CH_3-\overset{\diagup}{C}-\overset{\diagdown}{N}H \\
\qquad\ \ | \\
CH_3-C=N-N(C_6H_5CH_2)C_6H_5
\end{array}
$$

nella speranza di ottenere il corpo:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad O \\
CH_3-\overset{\diagup}{C}-\overset{\diagdown}{N}-ONO_2 \\
\qquad\ \ | \\
CH_3-C=N-N(C_6H_5CH_2)C_6H_5
\end{array}
$$

dal quale non avrebbesi potuto eliminare acido nitrico. Però queste esperienze non hanno dato risultati positivi.

([1]) Ponzio — Gazz. Chim. 1897, 27, I, 271.

([2]) Questa idrazossima non era finora stata preparata; si forma mescolando le soluzioni alcooliche di quantità equimolecolari di isonitrosometiletilchetone e di fenilidrazina e cristallizza in lamine gialle fusibili a 114°-15°. (Trovato N = 15,24, calcolato per $C_{17}H_{19}N_3O$, N = 14,94 %).— È molto solubile nell'etere e nel cloroformio, abbastanza a caldo e poco a freddo nell'alcool e nella benzina, quasi insolubile negli eteri di petrolio.

2,3-DIMETIL-N-FENIL-1,2-OSSI-PIRRO-1,4-DIAZOLO.

```
          O
         / \
CH3 — C — N
      |2   1 \
      |3   4  >NC6H5
CH3 — C == N /
```

Per preparare la base mediante il tetrossido d' azoto si sciolgono gr. 10 di diacetilidrazossima, perfettamente secca e finamente polverizzata, in circa 100 cc. di etere anidro, e, dopo aver ben raffreddata la soluzione si aggiungono gr. 4,8 (quantità equimolecolare) di tetrossido d' azoto. Si osserva tosto uno sviluppo gassoso, ed un aumento di temperatura che si modera con un miscuglio frigorifero, nello stesso tempo il liquido si colora in rosso e si separa una sostanza solida bianca, che dopo circa un' ora si può raccogliere su filtro. Questa rappresenta il 10 $^0/_0$ dell' idrazossima adoperata e per le sue proprietà fu riconosciuta per nitrato di diazobenzolo. All' etere filtrato si aggiunge acqua e si distilla ([1]), si svolge prima biossido di azoto, poi si separano fini aghi giallognoli di un nitroderivato della base fusibili a 232–233^0. Le ultime porzioni dell' etere passano gialle perchè contengono una piccola quantità di diacetile; infatti agitate con una soluzione acquosa di cloridrato di idrossilamina si decolorano e forniscono in tal modo la diossima del diacetile, fusibile a 234^0 con sublimazione. Eliminato tutto l' etere si aggiunge ancora altra acqua, si fa bollire per qualche tempo la massa semisolida bruna e, dopo raffreddamento, si filtra per separare il nitroderivato di cui sopra. Il filtrato si estrae ripetutamente con etere; la soluzione eterea seccata su cloruro di calcio e trattata con una corrente di acido cloridrico gassoso fornisce il cloridrato delia base. Questo riscaldato a bagno maria si decompone e dà la base libera il cui peso rappresenta il 25 $^0/_0$ dell' idrazossima adoperata.

La preparazione con ossido di mercurio si fa invece sciogliendo gr. 10 di idrazossima in circa gr. 100 di cloroformio secco e scal-

([1]) Si potrebbe anche distillare l' etere da solo, ma allora si formerebbe molte nitroderirato (circa il 12-15 $^0/_0$), il quale si forma anche, sebbene in quantità piccolissima, eliminando l' etere con una corrente d' aria secca.

dando a ricadere con gr. 30 di ossido di mercurio giallo, aggiunto in due volte. L'ossidazione comincia subito con separazione d'acqua e, quando è completa, cioè dopo 8-10 ore, si distilla il solvente ed il residuo si estrae ripetute volte con acqua bollente, la quale lascia indisciolta una resina. Svaporando poi l'acqua a bagno maria, si ottiene la base, che si decolora con carbone animale. Il rendimento in questo caso è del 75 % dell'idrazossima impiegata.

Il 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo cristallizza dagli eteri di petrolio, dove è discretamente solubile a caldo e pochissimo a freddo, in splendidi aghi giallognoli, lunghi talora parecchi centimetri, e fusibili a 92-93°.

I. Gr. 0,2600 di sostanza fornirono gr. 0,6037 di anidride carbonica e gr. 0,1412 di acqua.

II. Gr. 0,1948 di sostanza fornirono cc. 38 di azoto ($H_0 = 743,16$, $t = 15°$), ossia gr. 0,042793.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{11}N_3O$
	I.	II.	
Carbonio	63,40	—	63,50
Idrogeno	6,03	—	5,82
Azoto	—	22,48	22,22

La sua grandezza molecolare determinata col metodo ebulliscopico, impiegando come solvente l'etere, corrisponde alla formola semplice:

Sostanza	Concentrazione	Innalzamento	Peso molecolare	
			trovato	calcolato per $C_{10}H_{11}N_3O$
Gr. 0,4576	1,10	0°,126	185,1	189

È solubile a freddo in tutti i solventi organici ed anche un po' nell'acqua. Alla pressione ordinaria non distilla inalterato.

Ha debolissimo carattere basico: sciolto in etere anidro e trattato con acido cloridrico gassoso separa un *cloridrato* fusibile verso 120° con decomposizione. Questo è solubilissimo nell'acqua, dalla quale però è rapidamente decomposto con separazione della

base; in ambiente secco perde lentamente acido cloridrico. Varie analisi dimostrano che esso ha la formola $C_{10}H_{11}N_3O . HCl$ e che quindi la base è monoacida (trovato Cl = 14,88; 14,92, calcolato Cl = 15,73 %).

Il 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4 diazolo non reagisce nè con fenilidrazina, nè con anidride acetica, nè con ioduro di metile; invece fornisce molto facilmente con acido nitrico un nitroderivato e con permanganato potassico un acido monocarbonico.

Scaldato, in apparecchio a ricadere con acido iodidrico (d = 1,70), ovvero trattato, in soluzione alcoolica, con idrogeno nascente (zinco ed acido cloridrico) si riduce in dimetilfenilosotriazolo, $(CH_3)_2 (C_2N_3)C_6H_5$, il quale distilla inalterato verso 255° e cristallizza dall'alcool acquoso in prismetti bianchi, di odore basico e fusibili a 34-35°.

I. Gr. 0,2193 di sostanza fornirono gr. 0,5577 di anidride carbonica e gr. 0,1321 di acqua.

II. Gr. 0,1677 di sostanza fornirono cc. 34,7 di azoto (H_0 = 748,28, t = 16°) ossia gr. 0,040344.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{11}N_3$
	I.	II.	
Carbonio	69,36	—	69,36
Idrogeno	6,69	—	6,35
Azoto	—	24,05	24.27

Per confermare che si tratta realmente del dimetilfenilosotriazolo, ne ho fatto il dinitroderivato secondo le indicazioni di Pechmann [1] ed ho trovato che si fonde precisamente a 139°.

In questa occasione ho potuto anche notare che il dimetilfenilosotriazolo si nitra molto facilmente già coll' acido nitrico commerciale (d = 1,37); infatti basta scaldare leggermente perchè tosto si separi una sostanza solida, che raccolta e cristallizzata dall'alcool (dove è pochissimo solubile a caldo e quasi affatto a freddo), si presenta in finissimi aghetti giallognoli, fusibili a 227° con su-

(1) Annalen, 1891, 262, 307.

blimazione. Essa non è altro che *mononitrodimetilfenilosotriazolo*, $(CH_3)_2(C_2N_3).C_6H_4.NO_2$.

I. Gr. 0,1469 di sostanza fornirono gr. 0,2966 di anidride carbonica e gr. 0615 di acqua.

II. Gr. 0,2198 di sostanza fornirono cc. 51 di azoto ($H_0 = 738,72$, $t = 23^0$), ossia gr. 0,056417.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{10}N_4O_2$
	I.	II.	
Carbonio	55,06	—	55,04
Idrogeno	4,65	—	4,58
Azoto	—	25,66	25,68

Questo mononitroderivato è pure quasi insolubile negli ordinari solventi organici, ed è identico col nitroderivato del dimetilfenilosotriazolo preparato da Pechmann con acidi nitrico e solforico a caldo e da lui ritenuto un trinitroderivato ([1]).

Il 2,3-dimetil-n fenil-1,2-ossi-pirro-1,4diazolo forma pure facilmente un *bromoderivato*, $C_{10}H_{10}N_3OBr$, che si ottiene per azione dell'acqua di bromo e scaldando leggermente. Esso cristallizza dall'alcool acquoso in aghi leggierissimi, appena giallognoli e fusibili a 109-110^0.

Gr. 0,2250 di sostanza fornirono gr. 0,1589 di bromuro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}N_3BrO$
Bromo	30,04	29,85

È solubilissimo nell'acetone, benzina ad etere, pochissimo a freddo nell'acqua e nella ligroina.

Ridotto con zinco ed acido cloridrico in soluzione alcoolica dà un *bromodimetilfenilosotriazolo* $C_{10}H_{10}N_3Br$, che cristallizza dall'alcool in prismetti bianchi fusibili a 152-53^0.

([1]) Annalen, 1891, 262, 307.

Gr. 0,1598 di sostanza fornirono gr. 0,1180 di bromuro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}N_3Br$
Bromo	31,42	31,73

Quest' ultimo si forma pure per azione diretta dell' acqua di bromo sul dimetilfenilosotriazolo, si scioglie a caldo negli eteri di petrolio e nell' alcool, ed a freddo in tutti gli altri solventi organici.

È volatile col vapore ed in esso il bromo, come nel bromoderivato del 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo, è probabilmente attaccato al fenile.

2,3-dimetil-nitrofenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo $(CH_3)_2(C_2N_3O)C_6H_4.NO_2$. — Si forma sciogliendo il 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo in acido nitrico concentrato. Cristallizzato dall' alcool, dove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo, si ha in finissimi aghi giallognoli fusibili a 232-33°.

I. Gr. 0,2723 di sostanza fornirono gr. 0,5148 di anidride carbonica e gr. 0,1117 di acqua.

II. Gr. 0,1898 di sostanza fornirono cc. 39,2 di azoto ($H_0 = 749,28$, $t = 14^0$), ossia gr. 0,045637.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{10}N_4O_3$
	I.	II.	
Carbonio	51,56	—	51,28
Idrogeno	4,55	—	4,23
Azoto	—	24,04	23,93

È insolubile a freddo nell' acqua e negli eteri di petrolio, poco solubile nell' acetone e nella benzina, molto nel cloroformio.

Scaldato con acido cloridrico ($d = 1,20$) in tubo chiuso a 180°, rimane inalterato.

Dimetilamidofenilosotriazolo $(CH_3)_2(C_2N_3)C_6H_4.NH_2$. — Si ottiene riducendo con zinco ed acido cloridrico il 2,3-dimetil-nitrofenil-

1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo sospeso in alcool, e cristallizza dall'alcool acquoso in prismetti leggermente colorati, fusibili a 123-24°. È poco solubile a freddo in acqua, benzina e ligroina; solubilissimo negli altri solventi organici.

Il *cloridrato,* $(CH_3)_2(C_2N_3)C_6H_4NH_2 . HCl$, ottenuto trattandone la soluzione eterea con acido cloridrico gassoso, è una sostanza bianca solubilissima nell'alcool, non deliquescente e che si decompone verso 240°.

Gr. 0,4020 di sostanza fornirouo gr. 0,2573 di cloruro di argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{13}N_4Cl$
Cloro	15,50	15,81

L' *acetilderivato,* $(CH_3)_2(C_2N_3)C_6H_4 . NH(C_2H_3O)$, si ottiene con una reazione abbastanza energica, mescolando l'amidoderivato colla quautità teorica di anidride acetica e cristallizza dall'alcool in splendidi aghi fusibili a 189° e contenenti una molecola di solvente, che perdono nel vuoto dopo 3 o 4 giorni, o dopo qualche ora a 100°.

I. Gr. 0,2740 di sostanza, seccata a 100°, fornirono gr. 0,6302 di anidride carbonica e gr. 0,1560 di acqua.

II. Gr. 0,1820 di sostanza, seccata a 100°, fornirono cc. 38,2 di azoto ($H_0 = 754,03$, $t = 16°$), ossia gr. 0,044471.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{14}N_4O$
	I.	II.	
Carbonio	62,72	—	62,60
Idrogeno	6,32	—	6,08
Azoto	--	24,37	24,34

È insolubile nell'acqua e negli eteri di petrolio, poco solubile nella benzina, solubile invece negli altri solventi organici.

Acido metil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolcarbonico, $CO_2H . CH_3 . (C_2N_3O)C_6H_5$. — Si forma sciogliendo gr. 2 di 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo in acqua ed aggiungendo a poco a poco

gr. 100 di soluzione di permanganato potassico al 5 %. La reazione si compie scaldando a bagno maria; quando è completa si decolora il liquido con acido solforoso e si estrae con etere l'acidomonocarbonico, il quale cristallizzato dalla ligroina, ovvero dall'alcool, dove è abbastanza solubile a caldo e poco a freddo, si presenta in finissimi aghi bianchi fusibili a 93°.

I. Gr. 0,1949 di sostanza fornirono gr. 0,3914 di anidride carbonica e gr. 0,0766 di acqua.

II. Gr. 0,2452 di sostanza fornirono cc. 40,7 di azoto ($H_0 = 742,17$, $t = 16^0$), ossia gr. 0,46628.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_9N_3O_3$
	I.	II.	
Carbonio	54,76	—	54,79
Idrogeno	4,37	—	4,10
Azoto	—	19,01	19,17

È un po' solubile in acqua, solubilissimo in etere, cloroformio ed acetone.

Azione degli idracidi.

Molto interessante è il comportamento del 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo verso gli idracidi.

Azione dell'acido cloridrico.—Scaldando per tre ore il 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo in tubo chiuso con acido cloridrico concentrato ($d = 1,20$) si formano, e si possono separare per trattamento con alcool, un composto clorurato e dimetilfenilosotriazolo, il quale fu riconosciuto trasformandolo in mononitroderivato (p. di f. 227°).

G. 0,2452 di sostanza fornirono cc. 56 di azoto ($H_0 = 744,20$, $t = 22^0$), ossia gr. 0,062658.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}N_4O_2$
Azoto	25,55	25,68

Il *clorocomposto*, $(CH_3)_2(C_2N_3HCl)C_6H_5$, rappresenta circa il 60 p. % della sostanza adoperata. Esso contiene una molecola di acido clòridrico in più del dimetilfenilosotriazolo; ciò risulta dalle seguenti determinazioni di azoto e di cloro e principalmente da tutto il comportamento chimico; poichè, a causa delle difficoltà che si incontrano nel bruciare la sostanza, le numerose combustioni che ho fatto, tanto con ossido di rame che con cromato di piombo, non hanno dato, pel carbonio e per l'idrogeno, numeri tra loro concordanti.

I. Gr. 0,2188 di sostanza fornirono cc. 37,9 di azoto (H_0=743,92, t = 15°), ossia gr. 0,043721.

II. Gr. 0,2449 di sostanza fornirono gr. 0,1664 di cloruro di argento.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{12}N_3Cl$
	I.	II	
Azoto	19,98	—	20,04
Cloro	—	16,80	16,94

Cristallizzato ripetutamente dall'etere, dove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo, si presenta in prismi bianchi fusibili a 151-52°, rammollendosi qualche grado prima. Bolle senza decomposizione verso 285°, è insolubile nell'acqua, poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool, etere, ligroina, solubile invece facilmente nella benzina. È un po' volatile col vapor d'acqua.

Non ha carattere basico e non reagisce nè con cloruro di acetile o di benzoile, nè con anidride acetica, nè con acido nitroso. Con zinco ed acido cloridrico ovvero con sodio ed alcool rimane inalterato; fatto invece ricadere per qualche ora con acido iodidrico e un po' di fosforo rosso si riduce parzialmente in dimetilfenilosotriazolo; scaldato per parecchi giorni in tubo chiuso con potassa alcoolica si trasforma, in piccolissima quantità, in dimetilfenilosotriazolo: quest'ultimo fu, in amendue i casi, isolato mediante la distillazione col vapore e riconosciuto al punto di fusione (227°) del suo mononitroderivato.

Riscaldato leggermente con acido nitrico commerciale (d=1,37) fornisce un *nitroderivato*, $(CH_3)_2(C_2N_3HCl)C_6H_4 . NO_2$, il quale cri-

stallizza dall'alcool acquoso in lunghi aghi splendenti, leggermente giallognoli e fusibili a 116°.

I. Gr. 0,2569 di sostanza fornirono cc. 50 di azoto ($H_0 = 743,92$, $t = 16^0$), ossia gr. 0,057420.

II. Gr. 0,2052 di sostanza fornirono gr. 0,1136 di cloruro di argento.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{11}N_4ClO_2$
	I.	II.	
Azoto	22,31	—	22,00
Cloro	—	13,71	13,96

Questo nitroderivato è molto solubile in etere ed in benzina, poco a freddo negli eteri di petrolio.

Scaldato in tubo chiuso per un'ora a 150° con acido nitrico commerciale ($d = 1,37$) si trasforma completamente in mononitrodimetilfenilosotriazolo (fusibile a 227°), con eliminazione di acido cloridrico; se l'acido è più diluito la reazione non avviene od è incompleta, se è più concentrato, o se l'azione è troppo prolungata ha luogo ossidazione.

Il clorocomposto è pure capace di dare un *carboacido*, $CH_3.CO_2H.(C_2N_3HCl)C_6H_5$, il quale si ottiene sciogliendo gr. 10 di cloroderivato in acido acetico glaciale e poi aggiungendo a poco a poco gr. 20 di acido cromico. Per iniziare la reazione occorre scaldare leggermente, poi essa continua da sè con notevole sviluppo di calore. In ultimo si diluisce con acqua, si tratta la sostanza separatasi con idrato sodico onde eliminare il clorocomposto rimasto inalterato, e dal filtrato, per aggiunta di acido cloridrico diluito, si ha finalmente l'acido carbonico, il quale cristallizza dall'alcool acquoso in prismetti bianchi fusibili a 240-42°, con decomposizione.

Le combustioni di questa sostanza, come quelle del clorocomposto avanti descritto, diedero risultati tra loro discordanti.

I. Gr. 0,2165 di sostanza fornirono cc. 34,7 di azoto ($H_0 = 743,58$, $t = 24^o$), ossia gr. 0,038470.

II. Gr. 0,1940 di sostanza fornirono gr. 0,1178 di cloruro d'argento.

Cioè su cento parti :

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{10}H_{10}N_3O_2Cl$
Azoto	17,76	—	17,53
Cloro	—	15,00	14,82

È solubile nell' etere e nell' acetone, pochissimo nell' acqua e nella ligroina.

Azione dell'acido bromidrico. — Scaldando il 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo con acido bromidrico (d = 1,49) per 3 ore in tubo chiuso a 150^0 si forma, assieme a dimetilfenilosotriazolo (riconosciuto nel solito modo), un *bromocomposto*, $(CH_3)_2(C_2N_3HBr)C_6H_5$, che cristallizza dall' etere in prismetti bianchi, fusibili a 150-51^0.

Gr. 0,1162 di sostanza fornirono gr. 0,1223 di bromuro d' argento.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}N_3Br$
Bromo	31,31	31,49

È poco solubile a freddo in alcool, etere e ligroina ; solubile nel cloroformio. Con acido nitrico ordinario dà un nitroderivato che non ho esaminato.

Azione dell' acido iodidrico. — Ho già detto a proposito delle proprietà del 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo che scaldandolo in apparecchio a ricadere con acido iodidrico (d = 1,70) si riduce in dimetilfenilosotriazolo. Scaldandolo invece per 3 ore in tubo chiuso a 150^0, assieme all' osotriazolo si produce anche un *iodocomposto*, $(CH_3)_2(C_2N_3HI)C_6H_5$, che si separa dal primo cristallizzando frazionatamente dall' alcool acquoso il prodotto della reazione.

Il iodocomposto si presenta in prismetti bianchi fusibili a 142^0 e bolle senza decomporsi.

Gr. 0,1105 di sostanza fornirono gr. 0,0845 di ioduro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}N_3I$
Iodio	41,70	42,19

È abbastanza solubile a caldo e poco a freddo in alcool e in eteri di petrolio, solubile invece, anche a freddo, nell'etere e nella benzina.

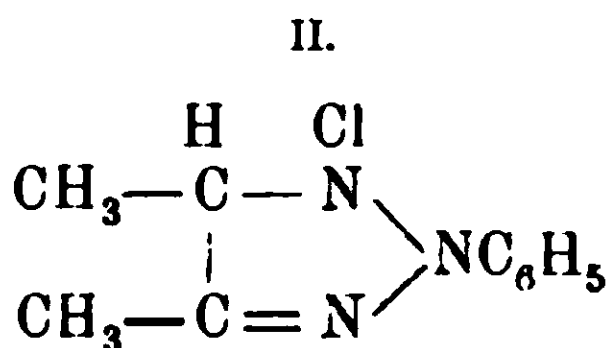
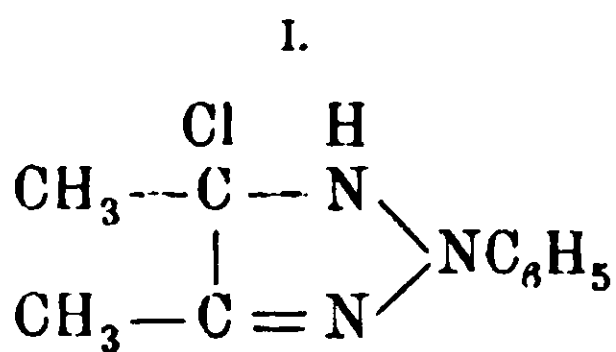
Si scioglie prontamente nell'acido nitrico concentrato (d=1,52) ma immediatamente dopo si separa del iodio, anche se si opera raffreddando in ghiaccio; in questa reazione si elimina acido iodidrico, che coll'acido nitroso dà iodio libero, e si forma mononitrodimetilfenilosotriazolo (fusibile a 227°). La stessa reazione ha luogo con acido più diluito (d=1,37), ma allora occorre scaldare leggermente. Il iododerivato perde anche acido iodidrico, e si trasforma parzialmente in dimetilfenilosotriazolo, per azione della potassa alcoolica in tubo chiuso a 150°.

Dal comportamento dei composti alogenici che si ottengono per azione degli idracidi sul 2,3-dimetil-n-fenil-1,2-ossi-pirro-1,4-diazolo risulta che essi perdono più o meno facilmente una molecola di idracido per trasformarsi in dimetilfenilosotriazolo. Delle due formole possibili:

I.

```
     Cl  H
CH3—C — N\
     |      >NC6H5
CH3—C = N/
```

II.

```
     H   Cl
CH3—C — N\
     |      >NC6H5
CH3—C = N/
```

la I è resa poco probabile da ciò che la sostanza non sembra contenere il gruppo imidico, perchè non reagisce coi cloruri acidi; la II va più d'accordo coll'assieme dei fatti.

Torino. Laboratorio chimico della R. Università. Gennaio 1898.

Azione del joduro di metile sulla trimetildiidrochinolina dagli indoli.

Tetrametildiidrochinolina;

nota di ANTONIO PICCININI.

Il soddisfacente risultato delle ricerche eseguite nello scorso anno allo scopo di determinare il comportamento della trimetildiidrochinolina derivata dagli indoli di fronte ai reattivi ossidanti ([1]) mi ha indotto ad estendere gli studi anche alla base pentametilata che ottiensi dalla prima per azione del joduro metilico ([2]).

Ho perciò dovuto occuparmi prima di tutto della preparazione di questa base allo stato puro, la qual cosa, come già risulta dalle ricerche di Zatti e Ferratini, presenta non lievi difficoltà; infatti, secondo i predetti autori, il prodotto, risultante dall'azione del joduro di metile sulla trimetildiidrochinolina è costituito, quando si agisca in tubo chiuso a 100^0, dalla miscela dei jodidrati della base primitiva e di quella nuovamente formatasi. La separazione si effettua per mezzo di ripetute cristallizzazioni dall'alcool, traendo profitto dalla grande solubilità del nuovo jodidrato in quel solvente.

Io però, avendo avuto l'opportunità di operare su maggior quantità di sostanza e in autoclave, ho potuto isolare dalla massa dei prodotti formatisi, oltrechè i due sali sopracitati, un terzo, corrispondente per la composizione al jodidrato di una diidrochinolina tetrametilata. Questa nuova sostanza finora sconosciuta viene a colmare la lacuna esistente tra le basi tri e pentametilate e costituisce quindi il primo e immediato prodotto dell'azione del joduro metilico sulla base fondamentale.

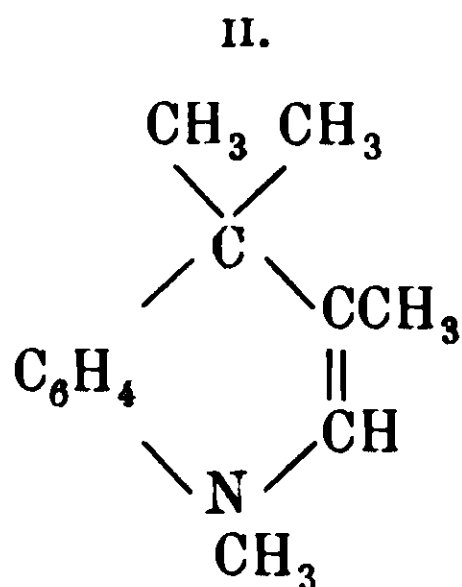
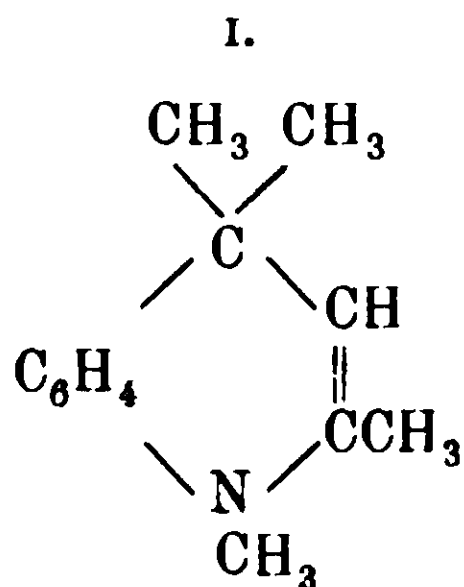
Ho cercato con numerose esperienze di stabilire quali sieno le condizioni più favorevoli alla formazione della nuova base, ed ho trovato che l'andamento della reazione dipende quasi per intero dalla temperatura a cui si opera.

(1) C. Ciamician e A. Piccinini. Gazz. Ch. **27**, 1, 386.
(2) Zatti e Ferratini. Gazz. Ch. **20**, 72; **21**, 2, 326.

Per quanto risulta dalle mie ricerche alla nuova base si conviene realmente il nome di *tetrametildiidrochinolina.* Essa presenta i caratteri comuni alle basi biidrogenate derivanti dagli indoli per azione dei joduri alcoolici e si collega più specialmente, per grande analogia di comportamento alla trimetildiidrochinolina da cui deriva. Come questa essa contiene indubbiamente un metile legato all'azoto e un doppio legame nel nucleo azotato; ciò è provato dal suo comportamento coi reattivi riducenti e coi joduri alcoolici. Inoltre la sua attitudine a reagire coi cloruri acidi con facilità comparabile a quella propria della diidrochinolina trimetilata da cui proviene e la stabilità dei derivati che così si originano, provano la presenza nel suo nucleo di idrogeno metinico di natura indolica.

Tenendo conto dei risultati forniti dalle ricerche pubblicate nello scorso anno e già più sopra citate, a questa nuova base spetterebbe una delle formole seguenti, rimanendo per ora incerta la posizione del quarto gruppo metilico:

```
          I.                           II.

     CH3  CH3                     CH3  CH3
        \/                           \/
        C                            C
      /   \                        /   \
     /     CH                     /     CCH3
  C6H4     ||                  C6H4     ||
     \     CCH3                   \     CH
      \   /                        \   /
        N                            N
       CH3                          CH3
```

In seguito all' estensione imprevista che questo campo di studi ha assunto mi limito a trattare qui della preparazione e delle proprietà della nuova base, rimandando ad altre note la descrizione delle esperienze che ho in corso intorno alla pentametildiidrochinolina ed al comportamento di queste basi e dei loro prodotti di idrogenazione cogli ossidanti.

Parte sperimentale.

I.

Preparazione del jodidrato di tetrametildiidrochinolina.

Si scaldano 45 gr. di trimetildiidrochinolina recentemente distillata con 75 gr. di joduro di metile ben secco, in autoclave, osservando che la temperatura si mantenga costante a 90°. Dopo aver protratto il riscaldamento per tre ore, si lascia raffreddare e si estrae rapidamente il prodotto della reazione, costituito da una massa cristallina leggermente colorata in rosso; si introduce questo prodotto in una bevuta e, scaldando lievemente a b. m. si distilla il joduro di metile rimasto in eccesso.

Si lava poi il prodotto con alquanto etere acetico anidro, scaldando per pochi minuti a ricadere; si lascia raffreddare e si raccoglie rapidamente la massa salina su filtro aspirante; la si ottiene così quasi scolorita; essa però conserva ancora una grande tendenza ad arrossare all'aria, specialmente se è umida. La si pone quindi in essiccatore nel vuoto per alcune ore, sull'acido solforico, prima di procedere alla separazione dei sali di cui è costituita.

Il maggior componente della massa, è, operando nelle condizioni indicate, il jodidrato della tetrametildiidrochinolina; vengono in seguito, per ordine di quantità, il jodidrato della trimetil e quello della pentametildiidrochinolina. Quest' ultimo si forma molto probabilmente secondo la reazione elaborata da Zatti e Ferratini nel loro studio sulla base pentametilata ([1]).

La separazione dei tre sali si effettua nel modo seguente: Si tratta tutta la massa con alcool assoluto, in apparecchio a ricadere, evitando con cura ogni eccesso di solvente, si abbandona poi la soluzione limpida al raffreddamento fino a che essa si è rappresa in un solido ammasso di cristalli incolori. Si separa per filtrazione alla pompa il liquido, che è per lo più colorato in rosso; si rinnova per una seconda volta la cristallizzazione dall' alcool assoluto e si uniscono le acque madri in questa ottenute, con le

([1]) Zatti e Ferratini. Gazz. Ch. **20**, 72.

prime; esse contengono tutto il jodidrato di pentametildiidrochinolina, unitamente a piccola quantità degli altri due. Per separare il primo, si concentra il liquido alcoolico distillandone due terzi; si attende che il residuo fortemente colorato, abbandoni per lenta cristallizzazione la massima parte dei jodidrati estranei, si filtra e si precipita con etere. Per purificare ulteriormente il prodotto, si opera secondo il metodo di Zatti e Ferratini [1].

Il prodotto principale si trova nella massa salina depositata a freddo dall'alcool assoluto. Per togliere il jodidrato di trimetildiidrochinolina che vi è commisto, si scioglie la massa nel triplo del suo peso di alcool assoluto, riscaldando all'ebollizione e si lascia cristallizzare mantenendo la temperatura del liquido a 30-40° su di un bagno-maria. In queste condizioni si depositano dei prismi molto rifrangenti di jodidrato della base trimetilata, fondenti a 253° [2]. Separati questi cristalli per decantazione, si concentra alquanto il liquido e si rinnova la cristallizzazione nelle stesse condizioni per un'altra volta. Finalmente si lasciano raffreddare completamente le acque madri e si provoca così la separazione di una massa cristallina voluminosa costituita dal jodidrato della base tetrametilata. Esso fonde così a 225-226°; non è però ancor puro; per ottenerlo purissimo, quale si richiede per l'analisi, occorre farlo cristallizzare alcune volte ancora dall'alcool comune; da questo solvente il nuovo sale si deposita in pagliette splendenti che formano una massa porosa occupante tutto il volume del liquido; esse sono perfettamente incolore e stabili; fondono a 227-228°; si sciolgono e cristallizzano dall'acqua senza alterazione apparente.

Analisi. Gr. 0,2810 di sostanza diedero gr. 0,1494 di H_2O e gr. 0,5146 di CO_2.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{17}N . HI$
H	5,91	5,71
C	49,94	49,52.

(1) Zatti e Ferratini. Gazz. Ch. **20**, 72.

(2) E. Fischer. Liebig Ann. **242**, 358.

II.

Tetrametildiidrochinolina.

Scomponendo con un alcali il jodidrato sopradescritto, se ne ricava la base allo stato libero. Questa scomposizione si effettua assai bene agitando per qualche tempo il jodidrato puro con una soluzione di potassa al 25 per cento, ed estraendo l'olio che si trova nel liquido allo stato di emulsione con etere. Si separa poi la soluzione eterea e si essica con potassa fusa. Per eliminazione dell'etere rimane come residuo un olio quasi incoloro che arrossa rapidamente all' aria, solubile facilmente e per intero negli acidi diluiti. Scaldato a pressione ordinaria in palloncino per distillazione frazionata bolle intorno a 260^0 scomponendosi in parte. Riducendo la pressione a 30 mm. bolle e distilla senza alterazione tra 170-171^0. Il distillato è un liquido incoloro, molto rifrangente; esposto all'aria non tarda a colorarsi in rosso.

Questa base è, come le sue consimili, trasportabile dal vapor d' acqua; tale proprietà può essere utilizzata per separare il prodotto dai liquidi in cui si trova sospeso. Lo si ottiene in tal caso in forma di goccie oleose più o meno colorate in rosso e più leggere dell'acqua.

Salificando la base con acido cloridrico e trattando la soluzione con cloruro ferrico, si ha imbrunimento; per aggiunta di acido cloridrico concentrato, si forma un precipitato oleoso che per agitazione si solidifica in polvere di colore giallo rossastro.

Picrato. Per preparare questo sale si versa un grammo di base in una soluzione di due grammi di acido picrico in 10 cc. di alcool comune. Il liquido si fa scuro ma non lascia depositare nulla; diluendo la soluzione limpida con etere fino a lievissimo intorbidamento, si separa il picrato, cristallizzato in laminette splendenti di colore giallo dorato. Il prodotto purificato con una seconda precipitazione con etere dalla soluzione alcoolica, fonde a 107-108^0 in un liquido limpido che imbrunisce a 140-150^0.

Analisi. Gr. 0,1840 di sostanza diedero gr. 0,0836 di H_2O e gr. 0,3718 di CO_2.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{17}N . C6H_2(NO_2)_3OH$
H	5,05	4,81
C	55,10	54,81

III.

Azione del cloruro di benzoile sulla tetrametil e sulla trimetildiidrochinolina.

Benzoiltetrametildiidrochinolina. Onde constatare la presenza dell'idrogeno metinico di natura indolica nella nuova base tetrametilata la sottoposi alla benzoilazione col metodo di Baumaun e Schotten; l'operazione si eseguisce nel modo seguente:

Due grammi di base si sospendono in 20 cc. di una soluzione di soda caustica al 10 $^0/_0$ e si trattano con cloruro di benzoile in piccole porzioni, agitando continuamente e raffreddando di tanto in tanto il liquido con acqua. Si forma così un olio denso colorato in rosso, che si estrae senz'altro con etere. Si lava ripetutamente la soluzione eterea, dapprima con acido solforico diluito al 5 per cento, onde togliere la base inalterata e poi con acqua. Essiccato quindi il liquido con carbonato potassico, si elimina l'etere; rimane un residuo oleoso che messa a contatto con dell' etere petrolico leggero si rapprende in una massa cristallina molto colorata.

Per purificare questa sostanza la si fa bollire, dopo averla sciolta in etere petrolico, con carbone animale, si filtra e si cristallizza un paio di volte. Si ottiene così una massa cristallina composta di laminette compatte di forma rombica. Fonde a 102°.

Analisi. Gr. 0,1848 di sostanza diedero gr. 0,1244 di H_2O e gr. 0,5600 di CO_2.

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{16}N . COC6H_5$
H	7,48	7,22
C	82,63	82,47

Questo derivato, bollito per tre ore con potassa alcoolica al 20

per cento, si scioglie ma non soffre nessuna alterazione. Infatti, diluendo con acqua e sottoponendo a distillazione a vapore il liquido, non si potè riscontrare alcuna traccia di base nel distillato. Il residuo rimasto nel pallone, abbandona raffreddandosi, il prodotto inalterato. L'acido cloridrico al 5 per cento, lo scompone invece in poco tempo.

Benzoiltrimetildiidrochinolina. Preparai questo derivato non ancor noto, allo scopo di confrontarne il comportamento con quello del precedente. Esso si forma nelle condizioni sopra descritte, con grande facilità, e cristallizza spontaneamente nel liquido alcalino, non appena sia eliminata la maggior parte di base, che tende a mantenerlo oleoso. Trasportato nell'etere petrolico col metodo già esposto e purificato con un trattamento al carbone animale e due cristallizzazioni, si presenta in forma di laminette leggere, splendenti, gialle, che fondono a 137-138^0, e sono pochissimo solubili, in istato di purezza, nell'etere petrolico e anche nell'etere comune.

Anche questo prodotto, trattato con potassa alcoolica non si scompone, ed è scisso invece dall'acido cloridrico al 5 per cento per prolungata ebollizione.

IV.

Riduzione della tetrametildiidrochinolina.

Allo scopo di preparare la base tetrametilata corrispondente alla *trimetil* e alla *pentametiltetraidrochinolina*, tentai di effettuare sulla nuova base la riduzione con alcool e sodio, già impiegata per la idrogenazione delle basi suaccennate. Incontrai però notevoli difficoltà ad ottenere con questo metodo la base completamente ridotta e cioè priva affatto della proprietà di arrossare all'aria. Infatti la riduzione, ripetuta più volte col metodo di Ladenburg, non dà in questo caso risultati soddisfacenti. Di esito assai più sicuro e di esecuzione più sollecita si è la riduzione con acido cloridrico al 20 per cento e stagno; ancor più comoda e rapida è quella con acido cloridrico al 10 per cento e zinco; quest'ultimo modo di operare presenta anche il notevole vantaggio di non provocare la formazione di prodotti secondarii non basici, di natura probabilmente

indolica, che spesso si originano operando la riduzione in altro modo.

Conviene quindi operare nel modo seguente:

Gr. cinque di sostanza si fauno bollire con zinco granulato ed acido cloridrico al 10 per cento, per mezz'ora. Si libera poi la base per saturazione con soda e distillazione a vapore. Si ha così un prodotto galleggiante sull'acqua in forma di goccie oleose che non hanno alcuna tendenza ad arrossare all'aria. Si scioglie facilmente negli acidi.

Picrato. Disciolto in acido cloridrico diluito, dà con una soluzione acquosa satura di acido picrico, un abbondante precipitato solido che si raccoglie e si cristallizza dall'alcool, in cui è molto solubile. Fonde a 148–149^0 e si presenta in prismetti di colore giallochiaro.

Analisi. Gr. 0,1330 di sostanza diedero gr. 0,0650 di H_2H e gr. 0,2672 di CO_2.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{19}N . C6H_2(NO_2)_3OH$
H	5,43	5,26
C	54,78	54,54.

È a notarsi che talvolta questo picrato si presenta colorato in giallo rosso. Questo colore è dovuto a traccie di sostanze estranee che si producono per ossidazione, e che possono esser facilmente eliminate scomponendo il picrato con potassa, distillando a vapore la base e riprecipitandone con acido picrico la soluzione cloridrica.

Jodometilato. La base ridotta si combina facilmente col joduro metilico, per dare un composto che presenta tutti i caratteri di un joduro quaternario. Ottenni questo derivato nel modo seguente:

Riscaldai due grammi di base ridotta con un eccesso di joduro metilico, in tubo chiuso a 100^0 per due ore. Il contenuto del tubo si trasformò così in una massa cristallina lievemente colorata in rosso, che estrassi, dopo aver scacciato il joduro alcoolico eccedente, sciogliendola in alcool assoluto bollente. Per raffreddamento la sostanza cristallizza in primetti incolori molto rifrangenti. Dalle acque madri si può averne una nuova quantità, precipitando cauta-

mente con etere. Il prodotto puro volatilizza senza fondere a 240^0 mentre i suoi vapori si condensano nella parte superiore del tubetto in un liquido rosso. Esso ricorda assai, pel comportamento al calore, il suo omologo inferiore, il jodometilato di trimetiltetraidrochinolina $C_{11}H_{14}NCH_3CH_3I$, che volatilizza senza fondere a 250-251^0 [1].

Sottoposi ad analisi questo corpo; esso fornì i risultati seguenti:

Analisi. Gr. 0,2180 di sostanza diedero gr. 0,1305 di H_2O e gr. 0,4040 di CO_2.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{16}NCH_3CH_3I$
H	6,70	6,69
C	50,55	50,75.

Questo joduro si scioglie nell'acqua ed è riprecipitato dalla potassa, allo stato di polvere cristallina. Trattato in soluzione acquosa con ossido d'argento umido, si trasforma nel corrispondente idrato che impartisce alla soluzione una forte alcalinità; non fu ulteriormente studiato.

V.

Azione dell'acido jodidrico sulla tetrametiltetraidrochinolina.

Riscaldando il jodidrato di questa base in un'atmosfera di acido jodidrico, esso si scinde in joduro metilico e nella corrispondente base secondaria. Eseguì questa reazione in modo analogo a quello che si impiega per la determinazione del metile legato all' azoto, secondo Herrig [2]. Riscaldai quindi una piccola quantità di base in un palloncino a distillazione frazionata, immerso in bagno d'olio con 2 cc. di acido jodidrico (boli. a 127^0) e 2 gr. di joduro ammonico, facendo passare una lenta corrente di idrogeno; elevai gradatamente la temperatura, dopo distillazione dell'acido, fino a 215^0. Verso 208^0 cominciò l'eliminazione dell'joduro alcoolico, ri-

(1) Ferratini. Gazz. chim. XXII, II, 420.
(2) Herzig. Monatsh. f. Chemie, 1894, pag. 618.

conoscibile facilmente non solo coll'aiuto della soluzione alcoolica di nitrato argentico, ma anche, e in modo più semplice, dall'odore. Dopo aver protratto il riscaldamento per due ore, lasciai raffreddare il palloncino e ripresi la massa solida, quasi incolora, contenutavi, con acqua. Distillai questa soluzione a vapore, onde eliminare alcune traccio di materia indolica che vi erano contenute. Ridistillai quindi il residuo dopo averlo scomposto con potassa caustica, ed ottenni alcune gocce oleose di una sostanza più leggera dell'acqua, dotata di odore penetrante, perfettamente stabile; essa si scioglie completameate e facilmente negli acidi diluiti.

La soluzione cloridrica trattata con uno sciolto concentrato di nitrito potassico, dà un nitroso derivato oleoso, che estratto con etere e convenientemente lavato dà una intensa reazione di Licbermann.

I tentativi fatti per ottenere dalla soluzione cloridrica della base un qualche sale cristallizzabile fallirono completamente; il cloroaurato precipita in finissimi aghetti che si riducono in capo a qualche minuto e a temperatura ordinaria; il cloropatinato si altera pure con grandissima tacilità.

Dalla soluzione cloridrica, per aggiunta di acido picrico si ha un precipitato oleoso, estremamente solubile nell'alcool.

La piccola quantità di base che io avevo a mia disposizione (gr. 0,2 circa) unita alle difficoltà ora citate, non mi hanno permesso di farne uno studio soddisfacente; mi propongo quindi di ritornare ben presto sull'argomento esponendo i risultati delle ricerche che fin d'ora ho in corso su queste interessanti sostanze.

Bologna. Istituto Chimico della R. Università, 14 Gennajo 1898.

Azione del cloruro di solforile sui fenoli e i loro eteri. III;

di A. PERATONER.

Alcun tempo fa pubblicai, assieme ai Dottori Finocchiaro ([1]) e Genco ([2]), due note sull'azione del cloruro di solforile sopra il fenolo, la resorcina, la floroglucina e l'idrochinone, nelle quali facevo rilevare principalmente che mentre i primi tre fenoli vengono clorurati con una certa regolarità, i loro eteri composti, in cui è immutabile la forma ossidrilica del fenolo, non lasciano sostituire affatto cloro dal detto reattivo. Cercando di darmi ragione di questo diverso comportamento ammisi in via di ipotesi che i fenoli liberi potessero reagire col cloruro di solforile nella forma desmotropica chetonica, " *ma non volli discutere i fatti esposti, finchè non avessi raccolto materiale sufficiente, e domandai solamente che mi si lasciasse libero il campo di queste ricerche* ".

Le ulteriori esperienze, eseguite precipuamente con fenoli monovalenti ([3]), non fu possibile portarle alacremente a fine per cause indipendenti dalla mia volontà, e quindi non poterono non arrecarmi meraviglia le pubblicazioni di Mazzara e di alcuni suoi allievi ([4]) sulla azione del cloruro di solforile sopra il paracresolo e sopra il timolo. L'egregio professore, dopo avere dimostrato che dal paracresolo si forma l'ortodicloroderivato, muove critica alle mie *conclusioni troppo precipitate*, come egli dice; critica in cui mentre riconosce l'insufficienza del mio materiale di osservazione per una discussione, passa poi a discuterlo estesamente.

A mio parere, e tenuto conto dell'ampia mia riserva sull'interpretazione dei fatti osservati, la critica del prof. Mazzara dovrebbe considerarsi per lo meno come prematura, e potrei quindi passare senz'altro alla descrizione delle mie esperienze, oramai completate; ma sembrami opportuno chiarire prima alcuni punti della critica citata.

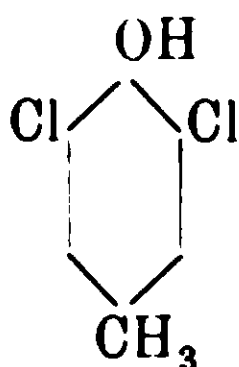
Anzitutto mi pare che si voglia dare un significato troppo ge-

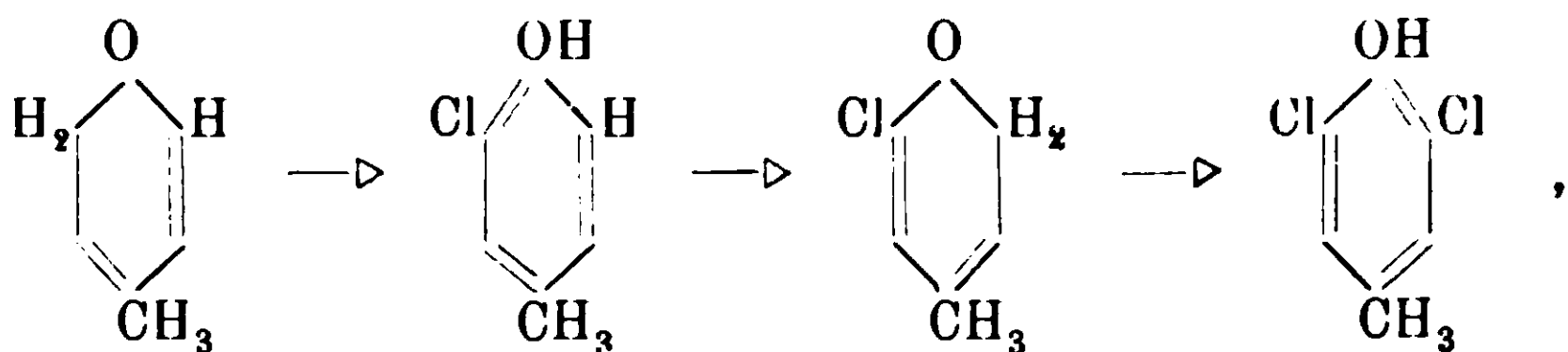
([1]) Peratoner e Finocchiaro. Gazz. Chim. **24**, I, 236.
([2]) Peratoner e Genco. Gazz. Chim. **24**, II, 735.
([3]) Peratoner e Genco, loc. cit., linea 7.
([4]) Mazzara e Lamberti. Gazz. Chim. **26**, II, 399. Bocchi. Gazz. Chim. **26**, II, 403.

nerale a ciò che io descrissi come un dato di fatto. Io non ho asserito che il limite di clorurazione di *tutti* i fenoli dipende dal numero degli ossidrili nella molecola, poichè, come dissi, non avevo a disposizione un esteso materiale sperimentale; espressi solamente con un'equazione comune quello che avviene col fenolo, la resorcina e la floroglucina.

Ad ammettere, con la dovuta riserva, una pseudoforma dei fenoli, anche monovalenti, fui condotto dalla strana differenza notata nel comportamento dei loro eteri composti; il grado della clorurazione dei fenoli ed il posto ove essa avviene essendo di importanza affatto secondaria io non vi ho dato mai soverchio peso.

Esaminando ad es. il caso studiato dal Prof. Mazzara, cioè la formazione dell'ortodiclorocresolo

OH
Cl / \ Cl
CH$_3$

da p-cresolo e cloruro di solforile, a mio credere esso non dimostra direttamente che il paracresolo non possa reagire in una forma chetometilenica. Secondo le nostre vedute la tautomeria dipende dalla grande mobilità dell'atomo di idrogeno ossidrilico (immidico ecc.), e le posizioni che quest'atomo può prendere nella molecola sono varie; basti citare fra tanti esempii quelli delle chinonossime per la posizione para e della resorcina e dei suoi idroderivati per la posizione orto. Non sarebbe quindi in disarmonia con quanto sappiamo sulle pseudoforme desmotropiche e sulla costituzione del nucleo del benzolo una reazione espressa dal seguente schema:

O (H$_2$, H; CH$_3$) —▷ OH (Cl, H; CH$_3$) —▷ O (Cl, H$_2$; CH$_3$) —▷ OH (Cl, Cl; CH$_3$),

benchè, per quanto sia a mia conoscenza, qualche cosa di analogo non sia registrato nella letteratura.

Pertanto la cennata formazione dell' ortodicloro paracresolo per se sola e non confortata da altre esperienze, non parla nè pro nè contro la funzione chetonica dei fenoli.

La quistione però viene chiarita dalle ricerche che esporrò più innanzi, le quali dimostrano che tutti i fenoli presi in esame reagiscono col cloruro di solforile nella forma ossidrilica.

Ho da rilevare in secondo luogo che alcune mie osservazioni nelle due note preliminari dovettero essere fraintese dal Prof. Mazzara, forse perchè non credetti necessario di dilungarmi in spiegazioni poco opportune per esperienze non ancora terminate. — A proposito dello studio con fenoli *monovalenti* io dissi [1] che la clorurazione in posizione para è la più frequente formando eccezione *qualche fenolo che con fenomeni speciali* fornisce l' ortocloroderivato. Evidentemente con ciò non potevo alludere all' idrochinone, come poi mi si fa dire [2], essendo questo un fenolo bivalente; ma mi riferivo così brevemente alle reazioni che si hanno coi fenoli parasostituiti, i quali a differenza degli altri, al contatto con SO_2Cl_2 producono un forte abbassamento di temperatura e reagiscono solo dopo un certo tempo (talvolta dopo $^1/_2$ ora), quando cioè il miscuglio si è gradatamente riscaldato di nuovo alla temperatura dell' ambiente. Sembra che il Prof. Mazzara non abbia osservato questo fenomeno, almeno nella sua nota sul paracresol non ne fa un cenno esplicito. – Il comportamento dell' idrochinone è affatto isolato dipendendo dalla facilità con cui può essere ossidato in chinone. — Riguardo a quanto affermai della resistenza che alcuni feuoli parasostituiti offrono alla clorurazione, mi riporto alle esperienze sotto esposte sull'influenza dei gruppi sostituenti di natura acida.

La reazione col cloruro di solforile secondo il prof. Mazzara non può costituire una diagnosi nè quantitativa nè qualitativa degli ossidrili fenici, perchè avviene anche con composti aventi il gruppo NH (carbazol) [3]. Osservo innanzi tutto che non ho mai parlato di diagnosi quantitativa; ho detto solamente che in *alcuni casi* l'azione

(1) Peratouer e Genco, pag. 736, linea 2.

(2) Mazzara e Lamberti, l. c., pag. 402, a linea 10.

(3) Ed anche con altri, come p. es. l'acetone, gli eteri β-dichetonici, le acetotoluidi *o* e *p*. Palmer Wynne. Journ. of the Cnem. Soc. **61**, 1042.

del reattivo lascierebbe diagnosticare la presenza dell'ossidrile fenico. Però è chiaro che questi casi, limitati sempre, non debbano comprendere composti di natura e funzione completamente diverse; a mio credere la reazione potrebbe dimostrare la presenza dell'ossidrile in taluni composti ossigenati ciclici in cui anche per altre ragioni si sarebbe indotti a supporne l'esistenza.

E per parlare di un caso pratico dirò che, assieme ad altre reazioni, quella col cloruro di solforile mi fece ammettere nell' acido piromeconico [1] un ossidrile con funzione fenolica, mentre da parecchi autori [2] questo acido veniva considerato come composto chetometilenico. Le ricerche che fra breve pubblicherò assieme al Dott. Leonardi confermano la forma ossidrilica, poichè dopo la scissione dell'acido in parola, l'ossidrile si rinviene sotto forma di alcool acetolico $CH_3 . CO . CH_2 . OH$ che è uno dei prodotti principali.

Passando ora ad esporre quanto ho potuto dedurre dalle mie ricerche ulteriori, è bene rilevare ancora il risultato principale delle esperienze preliminari: il cloruro di solforile agisce assai facilmente e con una certa regolarità sopra i fenoli liberi, lascia invece inalterati i corrispondenti eteri composti (benzoati, acetati).

Se noi paragoniamo questa azione a quella degli alogeni liberi, i quali entrano indifferentemente nella molecola dei fenoli ed in quella dei loro benzoati o salicilati come dimostrarono Stenhouse [3], Mosso [4], Curatolo [5] ed altri, non possiamo non esserne sorpresi, giacchè il cloruro di solforile agisce appunto per il cloro che contiene comportandosi come $SO_2 + Cl_2$, e quindi era da ritenersi a priori che non vi fosse una grande differenza fra l'azione del cloruro acido e quella del cloro libero. Lo scopo del mio lavoro è perciò quello di indagare quale sia la ragione per cui gli eteri composti dei fenoli offrono tanta resistenza alla clorurazione col reattivo in parola.

(1) Peratoner e Leone. Gazz. Chim. **24**, II, 84.
(2) Beilstein, 3ª ediz., vol. I, 626.
(3) Annalen **88**; 77, 99.
(4) Annali di chim. e farmacolog. [4] **6**, 184.
(5) Gazz. Chim. **29**, I, pag. 154.

Cominciai coll' estendere la reazione a molti fenoli monovalenti determinando nel contempo se il cloro entra costantemente nello stesso posto rispetto all'ossidrile. E poichè l'esperienza preliminare coll' idrochinone mi aveva dimostrato che questo corpo para-bisostituito non era alterato direttamente dal cloruro di solforile, esaminai dapprima i fenoli con la posizione para libera. Adoperando sempre quantità equimolecolari di sostanza e reattivo, senza intervento di solvente, la reazione avveniva subito con riscaldamento accentuato, ed il cloroderivato si otteneva in quantità pressocchè teorica. Lo studio della costituzione di questi corpi, riportato fra i particolari delle esperienze, dimostrò che il cloro si sostituisce nella posizione para rispetto all' ossidrile. Questi *p*-cloroderivati sono tutti solidi e cristallizzano magnificamente dall'etere del petrolio.

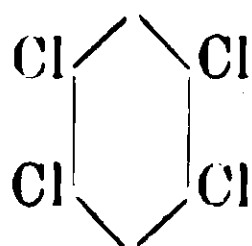
Sperimentando dopo di ciò fenoli in cui il posto 4 è già occupato da radicale alcoolico (metile, isopropile, benzile), potei accertarmi che la clorurazione avviene pure regolarmente, ma il cloro va al posto orto rispetto all'ossidrile ed i prodotti ottenuti sono liquidi. Caratteristico è qui il fatto già cennato che il cloruro di solforile non agisce subito, come fa con gli altri fenoli, ma discioglie dapprima il corpo messo a reagire con forte abbassamento di temperatura. Mescolando ad es. 20 grammi di paracresol con 28 del reattivo, il liquido dalla temperatura estiva di circa 25^{0} passò quasi istantaneamente a 0^{0}, nè sembrò che avvenisse reazione alcuna se non dopo circa $^{1}/_{2}$ ora, incominciando allora solamente a colorarsi la massa ed a svolgere acido cloridrico ed anidride solforosa. Il *p*-cumofenol ed il fenol benzilato si comportano analogamente. Questo assorbimento di calore potrebbe agevolmente attribuirsi al solo fatto della dissoluzione, se non stessero di fronte le esperienze con altri fenoli solidi, ortocrosolo, timolo, guajacolo ecc., i quali pure sciogliendosi molto rapidamente nel cloruro di solforile producono subito reazione energica con sviluppo di calore.

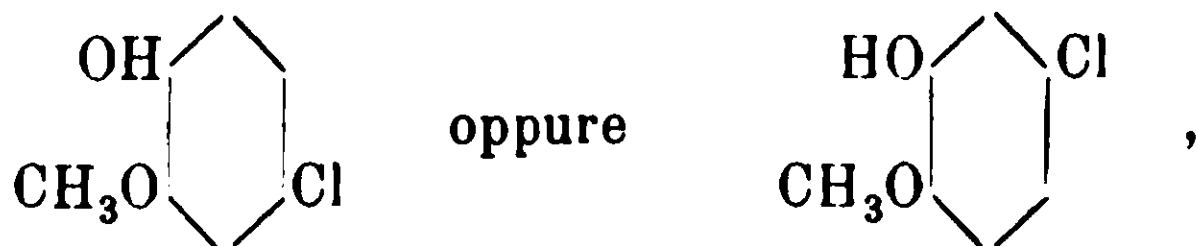
Degna di nota mi sembra inoltre la reazione fra *p*-bromofenol ed SO_2Cl_2: il prodotto risultante non è un corpo unico, ma contiene quantità di bromo e cloro variabili secondo le condizioni dell' esperienza. Cristallizzando frazionatamente dall' etere del petrolio non fu possibile isolarne il *p*-bromo-o-clorofenol atteso (1),

(1) Oppure il *p*-bromo-o-diclorofenol di Liog (Chem. Society) 61, 560.

però si riuscì a separarne una porzione fusibile a 37°, che era *p*-clorofenolo. Lo spostamento del bromo per opera del cloro non è un fatto nuovo, ma nel caso presente ci dimostra la grande tendenza che ha anche il cloruro di solforile a sostituire nei fenoli il cloro in posizione para, cosicchè questa clorurazione deve considerarsi come la normale avvenendo quella al posto 2 solamente quando il 4 è già occupato. Non ho potuto poi constatare mai la formazione di un meta-cloro-derivato di fenoli monovalenti.

Di fenoli polivalenti non ho preso in esame che la pirocatechina ed il pirogallolo. In questi prodotti il cloro viene sostituito gradatamente, cosicchè si ingenerano mono-e-bicloroderivati, dal pirogallolo inoltre il composto triclorurato. Spingendo più oltre l'azione di SO_2Cl_2 i prodotti si resinificano. La dimostrazione della costituzione di questi derivati offre certe difficoltà: io quindi, per non dilungarmi troppo, ho creduto opportuno di riferirmi per analogia a ciò che avviene coi fenoli monovalenti non parasostituiti ritenendo che il cloro si sostituisce in posizione 4 rispetto a uno degli ossidrili. Tuttavia controllai ciò per la pirocatechina trasformando il suo bicloroderivato col pentacloruro di fosforo nel tetaclorobenzolo simmetrico, fus. a 137°

Cl Cl
Cl Cl

Se ne deduce che entrando il cloro di SO_2Cl_2 nella pirocatechina, ogni atomo va in una posizione che è nel contempo para e meta rispetto agli ossidrili fenici. Ma nelle precedenti serie di ricerche non essendosi mai osservata la formazione di metacloroderivato, mi è parso che successivamente uno solo degli ossidrili influenzasse agevolando la reazione del cloruro di solforile e precisamente quello al posto 4 contando dall'atomo di cloro sostituente. Ciò tentai anche di provare con l'esperienza determinando quale sia il posto che il cloro prende nel monocloroguajacolo

OH, CH_3O, Cl oppure HO, Cl, CH_3O ,

devo però confessare che non approdai a nulla, causa la difficoltà che questo corpo presenta alle trasformazioni in prodotti di costituzione conosciuta. D'altronde questa via non avrebbe condotto alla soluzione, come in seguito dovetti convincermi studiando gli eteri alchilici dei fenoli.

Parallellamente ai fenoli liberi vennero sottoposti all'azione del cloruro di solforile i loro eteri composti, benzoati o acetati. Il risultato non fu diverso da quello delle esperienze preliminari rimanendo questi eteri tutti inalterati dopo il contatto, anche prolungato, col reattivo secco. Pei benzoati solidi, ciò riusciva più facile a dimostrare anzicchè per gli acetati, i quali essendo liquidi trattenevano tenacemente, dopo diverse distillazioni, tracce di cloro che però dovettero considerarsi come impurezze, sia perchè non ascendevano al 4 $^0/_0$, sia perchè si eliminavano nella saponificazione rigenerandosi i fenoli da cui si era partiti.

Se era esatta la prima mia spiegazione del diverso comportamento dei fenoli e dei loro eteri composti, quella cioè di considerare per tutti i fenoli liberi anche la pseudo-forma chetonica, non ammissibile per gli eteri composti dopo l'uscita dell'idrogeno ossidrilico labile dalla molecola, tutti i derivati dei fenoli in cui manca quest'atomo di idrogeno, dovevano comportarsi come gli eteri composti e non reagire col cloruro di solforile. Furono quindi esaminati parecchi eteri alchilici di fenoli, i quali contengono indubbiamente l'ossimetile o l'ossietile poichè eliminano facilmente i gruppi alcoolici ridando il fenolo originario.

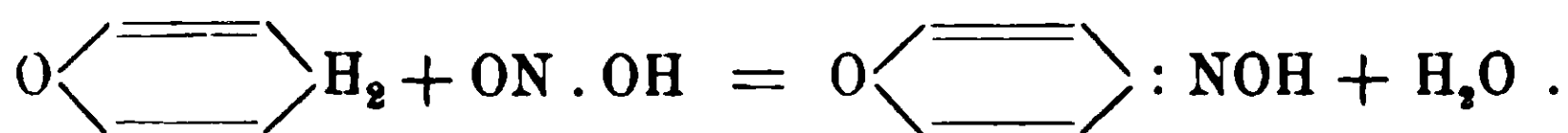
Dopo le esperienze di Herzig e Zeisel ([1]) rimane esclusa la possibilità che questi radicali possano migrare fornendo composti alchilici derivati da una pseudoforma chetonica dei fenoli.

Ebbene questi eteri reagiscono assai vivamente con SO_2Cl_2, forse ancora più dei corrispondenti fenoli liberi, tanto che conviene raffreddare molto durante l'esperienza. I prodotti risultanti sono identici a quelli che si ottengono clorurando prima i fenoli ed eterificandoli poi con idrato potassico e joduro alcoolico: il cloro trovasi quindi nell'istessa posizione, cioè *para* rispetto all'ossialchile, quanto questo posto è libero, altrimenti nella *orto*. Nel caso del monocloroguajacol, come già dissi, non riuscii a determinare se

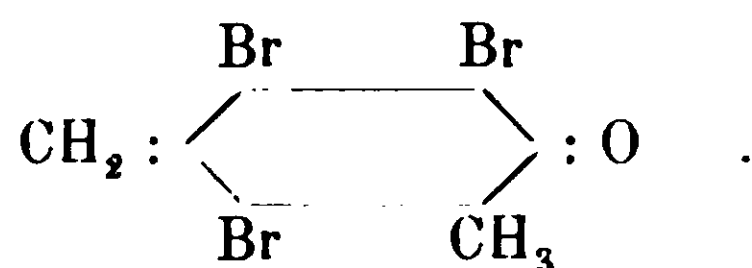
([1]) Confront. la loro memoria Monatshefte **10**, 147 a linea 9.

l'alogeno è legato all'atomo di carbonio 4 contando dall'ossidrile libero o dall'ossimetile.

Quanto ho detto mi pare conduca alla conclusione che non è più possibile ammettere pei fenoli esaminati una forma chetometilenica nella reazione col cloruro di solforile. Certamente se si fosse potuto dare la dimostrazione dell'esistenza di tale forma, parecchi altri fatti registrati nella letteratura attinente avrebbero preso un aspetto alquanto diverso; per citarne uno rammento la formazione della chinonossima da fenolo ed acido nitroso, che avverrebbe allora secondo questo semplice schema:

$$O\langle C_4H_4 \rangle H_2 + ON.OH = O\langle C_4H_4 \rangle : NOH + H_2O .$$

Ma quando gli eteri alchilici di un fenolo, nei quali è fissata ed immutabile la forma ossidrilica, reagiscono tanto facilmente col nostro reattivo, logicamente non si può attribuire al fenolo stesso in una reazione analoga un'altra forma che non sia ossidrilica. Non è quindi più sostenibile la prima mia ipotesi.

Tuttavia sembrerebbe potersi dedurre dalle recenti esperienze di Zincke [1] e di Auwers [2] sul pseudocumenolo e paraxilenolo, che questi polimetilfenoli diano dei prodotti bromurati, derivati dal metilenchinone ossia dalla pseudoforma di un fenolo. P. es.:

$$CH_2 : \langle C_4(Br)(Br)(Br)(CH_3) \rangle : O .$$

Epperò esitando lo stesso Auwers nella scelta della vera formola, i risultati delle ulteriori esperienze, da lui annunciate, sono da aspettarsi con sommo interesse.

Quanto agli eteri composti dei fenoli, rendevasi necessaria un'altra spiegazione del fatto che essi rimangono indifferenti all'azione del

(1) Berichte. **28**, 3125.
(2) Berichte. **29**, 2829; **30**, 744-759.

cloruro di solforile. Fui messo sulla giusta via dall'osservazione che tanto l'orto-, quanto il para- nitrofenol non sono alterati da questo agente clorurante. Constatavasi così un altro caso in cui l'azione di SO_2Cl_2 è notevolmente diversa da quella del cloro, il quale trasforma senza difficoltà i nitrofenoli in cloronitroderivati [1].

Era quindi ovvio attribuire lo speciale comportamento dei nitrofenoli alla presenza nella loro molecola del gruppo fortemente acido NO_2.

Per conseguenza si poteva prevedere che tutti i fenoli, sostituiti con gruppi di natura acida benchè di costituzione diversa, si sarebbero diportati come i nitrofenoli resistendo all'azione del cloruro di solforile. Le esperienze sotto descritte confermarono ciò pienamente: infatti tanto gli acidi fenolsolfonici quanto quelli fenolcarbonici (salicilico, metilsalicilico, timotico, *p*-cumofenolcarbonico, *m*- e *p*-ossibenzoico, protocatechico) non si lasciano clorurare da SO_2Cl_2. Di fronte ai gruppi NO_2, COOH, SO_3H, quello caratteristico delle aldeidi (CHO) che pure viene annoverato fra gli elettronegativi, non è dotato di vere proprietà acide, per cui la reazione fra le ossialdeidi ed il reattivo dovrebbe avvicinarsi più a quella dei fenoli, anzichè a quella degli ossicarboacidi. Ed in vero essa non è molto viva, ma assai blanda e di lunga durata ottenendosi in fine il derivato clorosostituito, come verificai con le aldeidi salicilica, paraossibenzoica e la vanillina. Così pure io credo che gli ossichetoni aromatici reagiranno col cloruro di solforile, ma non studiai alcuno di questi composti.

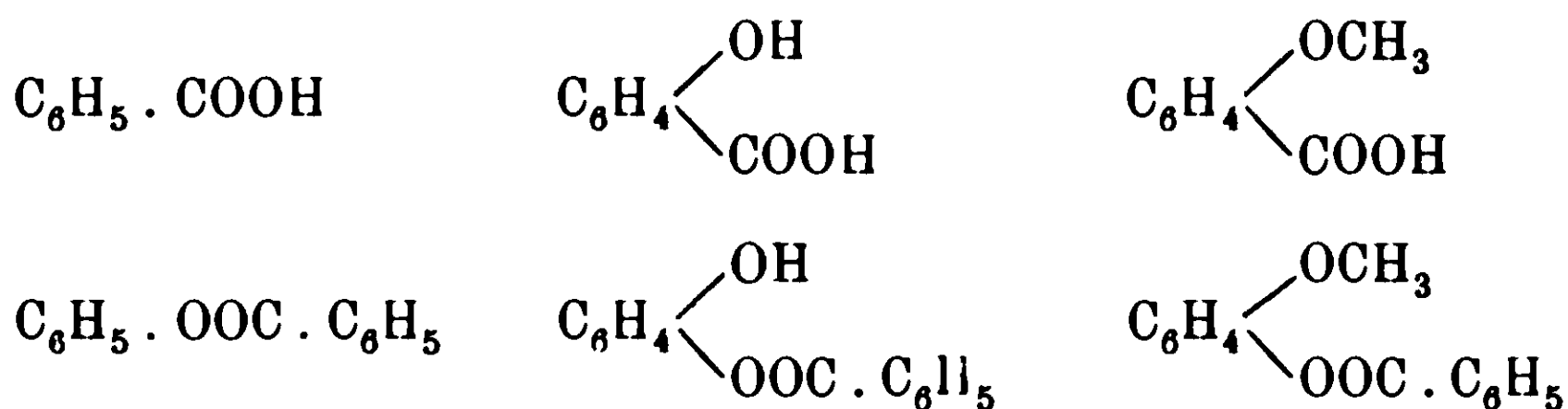
A che cosa sia dovuta l'influenza che in molte reazioni esercitano i gruppi sostituenti di natura acida, è difficile dire; nel caso presente forse essi impediscono la dissociazione del cloruro, derivato di un acido molto energico.

Considerando ora fra gli eteri dei fenoli gli acetati o benzoati si rileva che l'ossigeno fenolico passa a far parte del carbossile e prevale l'influenza di questo gruppo fortemente acido nel senso da non permettere l'entrata del cloro di SO_2Cl_2. Sotto questo punto di vista il benzoato di fenile si comporterebbe come l'acido benzoico, la cui indifferenza verso il cloruro di solforile ho

[1] Armstrong. Zeitschrift 1871, 591, e Berichte 8, 619; Faust. u. Saame. Annalen, Suppl. 7, 195; Seifart ibidem, 198; Faust. Zeitschrift, 1871, 888.

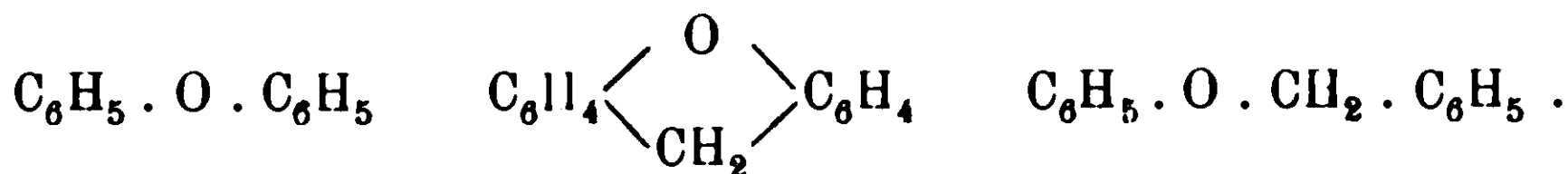
pure constatato. La stessa analogia si riscontra fra acido salicilico e monobenzoato di pirocatechina, e fra acido metilsalicilico e benzoato di guajacolo

$$C_6H_5 . COOH \qquad C_6H_4\begin{cases} OH \\ COOH \end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases} OCH_3 \\ COOH \end{cases}$$

$$C_6H_5 . OOC . C_6H_5 \qquad C_6H_4\begin{cases} OH \\ OOC . C_6H_5 \end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases} OCH_3 \\ OOC . C_6H_5 \end{cases}$$

tutte sostanze in cui, per la presenza dell' ossidrile libero o dell' ossimetile, si dovrebbe aspettare che avvenga la clorurazione, mentre l'esperienza ci dimostra precisamente il contrario.

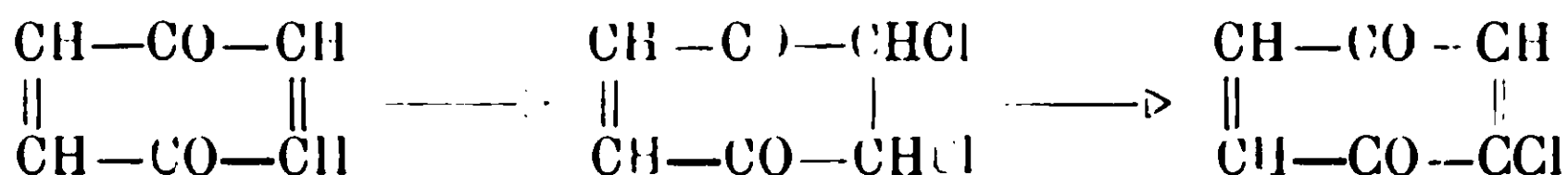
Secondo l'esposto è quindi indifferente per il risultato dell'esperienza, se il gruppo acido è sostituito nel nucleo o vi è unito mediante l'ossigeno fenolico sotto forma di etere. Non havvi neppure influenza la natura chimica del gruppo acido. Infatti studiando ancora taluni di questi eteri osservai che il carbonato etilfenilico $C_6H_5O . OC . OC_2H_5$, il salicilato di fenile, $C_6H_5O . OC . C_6H_5 . OH$, il fosfato trifenilico $(C_6H_5 . O)_3PO$ al pari degli altri eteri composti rimangono inalterati.

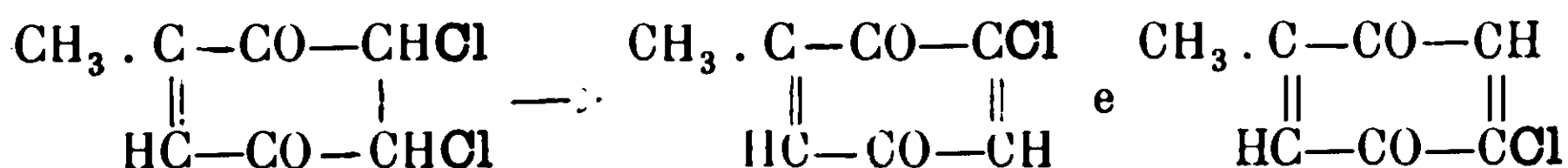
D'altro canto danno composti clorurati quegli eteri fenolici in cui il radicale unito all'ossigeno fenico non sia di proprietà elettronegativa spiccata. Così l'ossido di fenile, l' ossido di metilenfenilene (xantene), l'ossido fenilbenzilico

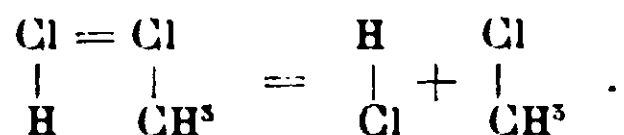
$$C_6H_5 . O . C_6H_5 \qquad C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O \\ CH_2 \end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \qquad C_6H_5 . O . CH_2 . C_6H_5 .$$

Degno di nota è finalmente il caso dell' acido fenossiacetico $C_6H_5 . O . CH_2 . COOH$, che dà facilmente il *p*-cloroderivato. In questo composto il carbossile non è nè sostituito nel nucleo, nè legato direttamente all'ossigeno fenolico. L'acido quindi, come conferma l' esperienza, si avvicina nel suo comportamento agli eteri alchilici.

Prima di terminare non posso tralasciare di occuparmi ancora brevemente del meccanismo della reazione fra gli alogeni ed i composti aromatici in generale.

L'idea che i derivati alogenici della serie aromatica si formino per semplice sostituzione dell'alogeno all'idrogeno è stata rigettata come erronea da Nef in seguito ai suoi lavori sugli 1, 3-dichetoni ed altri corpi che presentano il fenomeno della tautomeria ([1]). Questo sperimentatore ammette che tutti i composti ciclici, contenenti doppii legami, in primo luogo diano con gli alogeni dei prodotti di addizione da cui per eliminazione di idracido si ingenererebbe poi il derivato sostituito; ed in appoggio di questa opinione cita ancora le esperienze dei suoi allievi Clark ([2]) e Bridge ([3]) sui chinoni, nelle quali furono isolati appunto prodotti di addizione facilmente trasformabili in chinoni monosostituiti per eliminazione di idracido. Ad es.:

$$\begin{matrix} CH-CO-CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH-CO-CH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH-CO-CHCl \\ \| \quad\quad | \\ CH-CO-CHCl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH-CO-CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH-CO-CCl \end{matrix}$$

Qualora poi il chinone che si impiega sia già monosostituito, fornisce costantemente due composti alogenati isomeri; così si ottengono ad es. i clorotoluchinoni 3 e 4

$$\begin{matrix} CH_3 . C-CO-CHCl \\ \| \quad\quad | \\ HC-CO-CHCl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 . C-CO-CCl \\ \| \quad\quad \| \\ HC-CO-CH \end{matrix} \text{ e } \begin{matrix} CH_3 . C-CO-CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC-CO-CCl \end{matrix}$$

([1]) Annalen **266**, 136; **277**, 76, ss. Nella sua recente memoria " la chimica del metilene " (Annalen **298**, 202, 217 ss.) Nef basandosi principalmente sopra un' ipotetica dissociazione di alcuni gruppi atomici, giunge fra le altre alla conclusione che tutte le reazioni in cui finoggi si ammise che avvenga la *sostituzione*, questa in fondo sarebbe a considerarsi solamente come risultato finale essendo preceduta dalla formazione di speciali composti di *addizione*, come ad es. pel metano e cloro:

$$\begin{matrix} Cl = Cl \\ | \quad\quad | \\ H \quad CH^3 \end{matrix} = \begin{matrix} H \\ | \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ | \\ CH^3 \end{matrix} .$$

Quest' interpretazione non ha nulla da vedere con quella che lo stesso autore nelle memorie prima citate ha dato alla clorurazione, bromurazione ecc. dei composti ciclici non saturi, in cui farebbe giuoco il legame doppio fra atomi di carbonio.

Epperò mi lito all'esame di questo solo caso senza entrare in discussione sulle idee sviluppate da Nef nell'ultima sua memoria, idee che per quanto ingegnose sono sempre assai audaci ed hanno bisogno dell'appoggio di un esteso e rigoroso materiale sperimentale.

([2]) Amer. chem. Journ. **24**, 553.

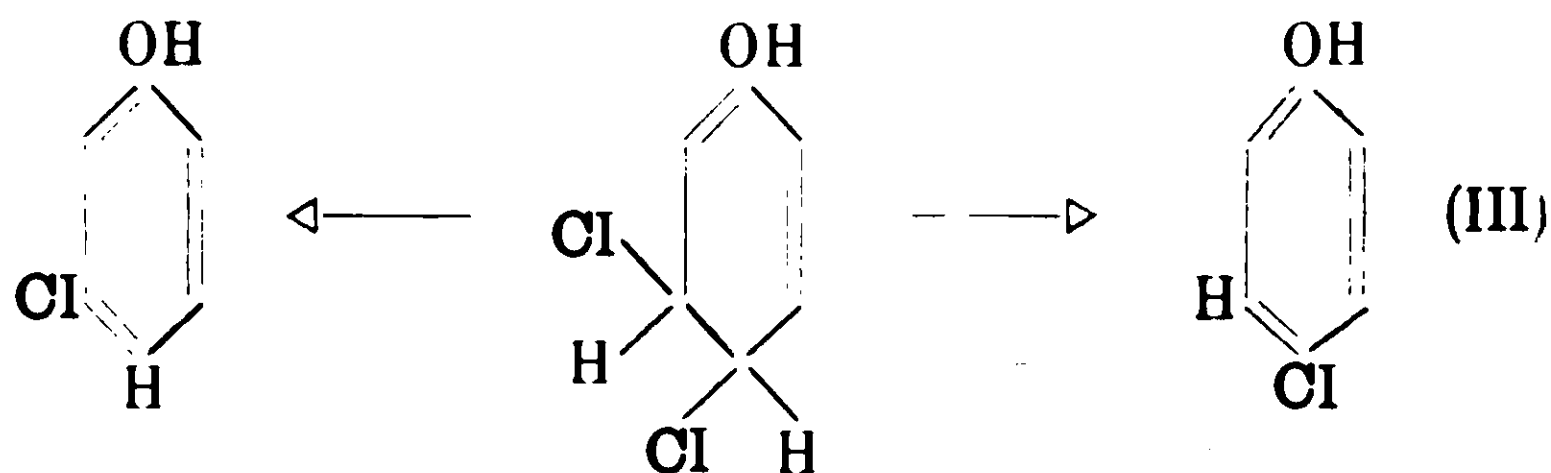
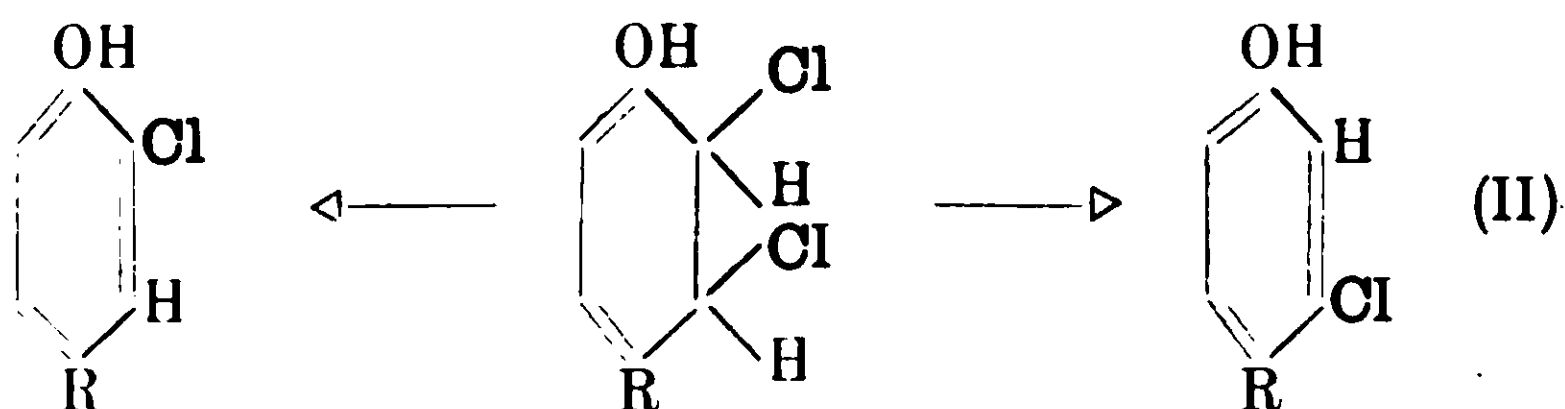
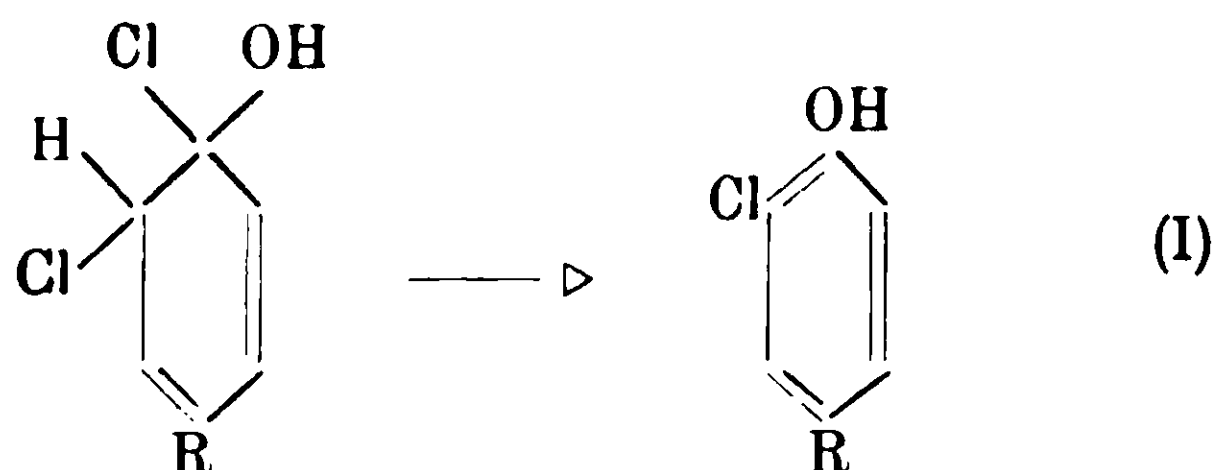
([3]) Annalen **277**, 79.

Per quanto l'interpretazione di Nef a prima vista possa sembrare plausibile ([1]), pure io credo che debba limitarsi a casi particolari, da chiarirsi volta per volta, non potendo essere accettata in via generale pei veri composti aromatici (con 3 doppi legami), perchè non sempre in armonia coi fatti osservati.

Se noi rappresentiamo ad es. secondo le vedute di Nef l'azione di SO_2Cl_2 sui fenoli monovalenti, tenendo conto del solo cloro, perveniamo alle seguenti rappresentazioni grafiche:

(I)

(II)

(III)

Per analogia a quanto fu detto pei chinoni si dovrebbe qui concludere che quando da un fenolo parasostituito si ottiene l'orto-cloroderivato la reazione potrebbe andare o secondo lo schema I ed allora non potrebbe formarsi che il solo orto-derivato, o secondo II, e sarebbe necessario attendere la formazione contemporanea del metaderivato; che inoltre quando SO_2Cl_2 produce un paraclorofenolo (III) si deve aspettare costantemente che a questo sia mescolato il pro-

(1) Specialmente se si tiene ancora presente il modo in cui si decompongono i prodotti di addizione del benzolo con gli alogeni. — Meunier. Ann. chim. et phys. [6] **10**, 234.

dotto metasostituito. Ora l'esperienza dimostrandoci che nei casi accennati mai si è ottenuto un miscuglio, ma sempre un corpo unico, o orto- o paraderivato senza traccie del me acomposto, a me sembra non sia giustificato supporre che abbia luogo dapprima l'addizione del cloro al fenolo e riferirsi a quello che avviene coi chinoni.

Ammettendo invece che il cloro si sostituisca direttamente, non si incontrerebbe difficoltà alcuna essendo chiaro che un atomo di alogeno entrando in un punto determinato della molecola non potrebbe ingenerare che un solo prodotto di sostituzione.

Evvi poi un altro argomento che a mio parere meglio parla in favore della sostituzione diretta, argomento tanto più importante inquantochè Nef ha voluto fare un parallelo completo fra i composti aromatici e quelli non saturi della serie grassa. Come fu dimostrato da E. Paternò e da me [1], l'addizione di alogeno all'acetilene è preceduta dalla sostituzione dell'idrogeno di questo idrocarburo, ottenendosi da C_2H_2 e J_2 prima il monojodoacetilene che poi reagendo con l'acido iodidrico formato dà il bijodoetilene,

$$C_2H_2 + J_2 = C_2HJ + JH \qquad C_2HJ + JH = C_2H_2J_2 \quad .$$

Io credo sia lecito supporre che in molti casi analoghi la reazione proceda in modo simile, benchè non sia sempre possibile isolare il primo predotto alogenosostituito. Come si vede, volendo generalizzare la conclusione è precisamente l'opposta di quella alla quale va Nef: i composti non saturi, siano grassi od aromatici, ciclici o a catena aperta devono comportarsi di fronte agli alogeni come il metano, dal quale non possono derivare che prodotti di sostituzione diretta.

Mi sembra quindi che l'interpretazione di Nef basata sulla facilità di reagire che ha il doppio legame fra atomi di carbonio, sia tanto poco accettabile quanto quella perfettamente analoga che egli diede alla tautomeria nei β-dichetoni; è noto che Claisen [2], Wislicenus [3], Knorr [4] sono recentemente riusciti a isolare e differenziare di

[1] Sui due bijoduri di acetilene, Gazz. Chim. 1889, 587-597.
[2] Annalen 291, 25.
[3] Ibidem, pag. 147.
[4] Annalen 293, 70.

questi corpi gli isomeri con forma chetonica e con forma enolica o *pseudoforma relativa* secondo lo stesso Claisen.

Esperienze [1]

1. *Con fenoli monovalenti non parasostituiti.*

(Collaborazione di **G. B. Condorelli**)

Fenolo. A quello che fu detto da Peratoner e Finocchiaro [2] abbiamo da aggiungere che si ottiene coll'impiego del cloruro di solforile come unico prodotto il paraclorofenolo, solamente quando il cloruro di solforile sia perfettamente puro, e specialmente non contenga tracce di cloro libero, di cui il prodotto commerciale per lo più non è esente [3]. In questo caso spesso si formano simultaneamente quantità variabili di 2,4-diclorofenolo distinguibile subito per l'aspetto fibroso della massa da quello delle tavolette corte appiattite del monocloroderivato.

Nel modo più comodo si prepara il paraclorofenolo puro, quando sopra gr. 19 di fenolo (forte eccesso) si facciano gocciolare lentamente gr. 14 di cloruro di solforile del commercio, ed indi per poche distillazioni frazionate si separi il fenolo inalterato.

Raffreddando con sale e neve la parte bollente sopra 210°, disseccata, essa si rapprende in una massa compatta dall'aspetto cristallino caratteristico.

Ortocresolo. S'impiegavano gr. 10 del fenolo per 13 del cloruro, e la reazione avveniva subito con sviluppo di calore. Dopo una notte di riposo, talvolta si rinveniva tutta la massa solida, talvolta trovandola liquida, la si faceva rapprendere con un cristallino, oppure si sottoponeva a distillazione, durante la quale il liquido, bollente fra 220° e 225° si solidificava spontaneamente nel refrigerante. Spremendo e cristallizzando dall'etere di petrolio (35-45°) si otteneva in belli aghi.

(1) Una parte delle esperienze fu eseguita nel laboratorio chimico dell'Università di Catania, l'altra in quello di Palermo.

(2) Gazz. Chim. **24**, I, 238.

(3) Confr. la depurazione, Pawlewski Berichte **30**, 365.

All'analisi :

Gr. 0,2477 di sostanza fornirono gr. 0,2484 di AgCl.

Su 100 parti :

	Trovato	Calcolato per C_7H_7OCl
Cloro :	24,80	24,91

Il **5-clorocresol(2)** cristallizza in magnifici aghi incolori, lunghissimi, lucenti. Fonde a 48-49°. È solubile nei solventi organici, poco solubile in acqua.

Il suo **benzoato** preparato col metodo di Baumann-Schotten, e cristallizzato dall' etere del petrolio (porzione 70-90°) si deposita in laminette incolore, madreperlacee, fusibili a 71-72°.

Gr. 0,1422 di sostanza diedero gr. 0,0776 di cloruro di argento, e gr. 0,0033 di argento metallico.

Su 100 parti :

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{11}O_2Cl$
Cloro :	14,25	14,40

Il clorocresolo fu eterificato con idrato potassico e ioduro di metile. Alla distillazione passò fra 209-214° l'etere, che è un liquido di odore gradevole e bolle alla temperatura corretta di 212,6-214°,6 sotto la pressione ridotta a 0° di 758,4^{mm}.

Riscaldato in tubo chiuso con HCl fumante a 180° ridà quantitativamente il clorocresolo.

Venne ossidato a bagnomaria con soluzioue di permanganato potassico al 4 %. Dai liquidi alcalini filtrati e concentrati, l'acido solforico precipitò un acido fioccoso che fu cristallizzato ancora due volte dall'acqua.

All'analisi :

Gr. 0,2178 di sostanza fornirono gr. 0,1665 di AgCl.

Su 100 parti.

	Trovato	Calcolato per $C_8H_7O_3Cl$
Cloro :	18,92	19,03

L' acido 5-clorometilsalicilico è in fiocchi incolori costituiti da piccoli aghi. Fonde a 81-82°. Non colora il percloruro di ferro.

Sale di bario. Fu ottenuto con carbonato baritico puro. È molto solubile nell'acqua da cui si deposita, per concentrazione della soluzione, in tavolette allungate, splendenti, contenenti 2 molecole di acqua di cristallizzazione.

All'analisi:

I. Gr, 0,1803 di sostanza disseccata all'aria perdettero a 120° gr. 0,0125 di acqua.

II. Gr. 0,1782 della stessa sostanza fornirono gr. 0,0755 di solfato baritico.

Calcolando per 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $(C_6H_3OCH_3ClCOO)_2Ba+2H_2O$
	I.	II.	
Acqua	6,93	—	6,62
Bario	—	24,92	25,18

Facendo reagire per 1 ora sul bagnomaria l'acido 5-clorometilsalicilico con acido iodidrico D = 1,7, si depositò una massa feltrosa di aghi intrecciati, che furono lavati con anidride solforosa e cristallizzati dall'acqua. Il fatto che essi colorano in violetto il percloruro di ferro, il punto di fusione sito a 171-172°,5, e la determinazione di cloro confermano che questo corpo è l'acido 5-clorosalicilico.

Gr. 0,1057 di sostanza secca diedero gr. 0,0851 di cloruro d'argento e gr. 0,0023 di argento.

E per 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_5O_3Cl$
Cloro:	20,62	20,57

Il cloro quindi è entrato nell'ortocresòlo in posizione para rispetto all'ossidrile.

Benzoato di o-cresolo. Col metodo di Baumann la reazione fra *o*-cresolo e cloruro di benzoile avviene assai lentamente. L'olio ricavato, bollente a 303-305°, non venne alterato dal cloruro di solforile, giacchè lasciatovi in soluzione per 24 ore, lavato con carbonato sodico, estratto e ridistillato, passò alla stessa temperatura di prima e non conteneva che tracce di cloro, non determinabili.

Metacresol. Facendo gocciolare sopra 10 grammi di questo fenolo, gr. 12,5 (1 mol.) di cloruro di solforile, la reazione avveniva subito con regolarità. Mescolando invece i due corpi in una sola volta, parte del fenolo sfugge all' azione del clorurante di cui una porzione si volatilizza nella reazione tumultuosa. Alla distillazione il prodotto passò fra 225-235°, ma la massima parte fra 229-232°. Col raffreddamento si rapprese in massa solida che fu spremuta e cristallizzata dagli eteri del petrolio (35-45°).

All'analisi :

Gr. 0,2111 di sostanza diedero gr. 0,1923 di cloruro d' argento e gr. 0,0130 di argento metallico.

E per 100 parti :

	Trovato	Calcolato per C_7H_7OCl
Cloro :	24,5	24,9

Il **6-clorocresol(3)** cristallizza dall' etere di petrolio in lunghi aghi incolori, dall'aspetto dell'amianto. Fonde a 52-53° e bolle alla temperatura corretta di 235°,9 sotto la pressione ridotta a 0° di 757,7^{mm}.

Il suo **etere metilico**, preparato mediante idrato potassico e joduro di metile e rettificato, distilla fra 212-214°, avendo il punto di ebollizione corretto di 215,5-217°,5 alla pressione di 759^{mm} ridotta a 0°.

Quest'etere (15 grammi) venne ossidato a bagnomaria con permanganato potassico in soluzione alcalina (4 °/$_0$).

Nel solito modo si ricavò l' acido formato che fu depurato per cristallizzazione dall'acido acetico diluito (1 : 4). All'analisi il prodotto secco diede il seguente risultato :

Gr. 0,1879 di sostanza fornirono gr. 0,1336 di cloruro d' argento e gr. 0,007 di argento.

Calcolando in 100 parti :

	Trovato	Calcolato per $C_8H_7O_3Cl$
Cloro :	18,62	19,03

L'**acido 6-cloro—(3)metilossibenzoico** si presenta in fiocchi costituiti da aghetti incolori. Fonde a 160-161°.

Questo corpo venne riscaldato con acido jodidrico concentrato a b. m. per alcune ore. L'acido formato, che è poco solubile nell'acido jodidrico freddo, fu estratto con etere e, dopo decolorazione con $NaHSO_3$ ed eliminazione del solvente, cristallizzato dall'acqua.

L'acido 6-cloro-3-ossibenzoico fonde a 169-170°. Ne dimostrammo la costituzione trasformandolo in *p*-cloro *o*-nitrofenol.

A tale scopo fu eliminato prima dall'acido il carbossile secondo le indicazioni di Klepl [1] per l'acido metaossibenzoico. Mescolammo 1 parte di acido con 15 parti di idrato baritico cristallizzato, triturammo il miscuglio disseccato perfettamente a 120° e lo riscaldammo quindi per $^1/_2$ ora a 350° circa in un palloncino a bagno di lega. Il prodotto parzialmente carbonizzato lo acidificammo con acido cloridrico e lo sottoponemmo a distillazione con corrente di vapore acqueo ottenendone una piccola quantità di olio più pesante dell'acqua, che decantammo e trattammo ancora umido con acido nitrico fumante ed in seguito con acqua. Col riposo si depositò un corpo giallo, solido, che estraemmo con etere e cristallizzammo dall'acqua. Lo avemmo così in aghetti gialli che mostravano il punto di fusione 85-86° e le altre proprietà del 4cloro-2nitrofenol.

Timolo. L'azione del cloruro di solforile sul timolo è già stata studiata dal Dott. O. Bocchi nel laboratorio del Prof. Mazzara; evvi quindi poco da aggiungere. Noi distillammo direttamente il prodotto della reazione, ottenendolo così come olio quasi incoloro e poi, essendosi solidificato, lo sprememmo, lavammo con acqua e cristallizzammo dall'etere del petrolio (35-45°). Il nostro prodotto fondeva a 62-64°. (Bocchi 58-60°).

La costituzione del *p*-clorotimolo fu dimostrata pure per mezzo della sua ossidazione. Impiegando l'acido nitroso che serve bene in casi simili, o acido solforico diluito e biossido di manganese, non avemmo che resine; riuscimmo invece nel modo seguente. Triturammo in un mortajo il monoclorotimol (1 parte) con biossido di manganese (5 parti) aggiungendo lentamente acido solforico concentrato e raffreddato a 0° (10 parti); lasciammo a riposo per un certo tempo, diluimmo con molta acqua diaccia e distillammo a vapor d'acqua raccogliendo piccola quantità di cristalli gialloros-sastri, esenti di cloro, che ricristallizzati dall'alcool diluito, furono riconosciuti per tutte le proprietà come timochinone p. f. 45°.

[1] Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 159.

L'etere metilico del paraclorotimolo è un liquido di odore grato che bolle alla temperatura corretta di 251° sotto la pressione ridotta a 0° di 760,2^{mm}. Non è ossidato dal permanganato al 4 %; con l'acido nitrico D=1,25 a ricadere dà piccola quantità di un miscuglio di acidi che non riuscimmo a separare. Contiene la quantità teoretica di ossimetile.

All'analisi:

Gr. 0,2273 di sostanza fornirono gr. 0,1540 di AgCl e gr. 0,0072 di argento.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{15}OCl$
Cloro:	17,73	17,88

Benzoato di timolo. I cristalli fusibili a 33° si disciolsero in gran parte nel cloruro di solforile senza svolgimento di gas.

Dopo il riposo di alcune ore, distillato il reattivo, l'olio rimanente fu dibattuto a lungo con acqua tiepida e poi solidificato per mezzo di un cristallino che si gettò nella soluzione alcoolica divenuta fortemente lattiginosa per aggiunta di acqua. Il punto di fusione invariato del prodotto secco, e l'assenza di quantità determinabili di cloro dimostrano che anche quest'etere restò inalterato.

O-nitrofenol. Il prodotto commerciale fondeva a 46° e passava alla distillazione tra 212-216°. Sciogliendosi nel cloruro di solforile non produsse svolgimento gassoso, neppure quando aggiunsi grande eccesso del cloruro. Eliminato questo dopo 24 ore per distillazione e continuando a riscaldare, il residuo passò di nuovo tra 212-216°, tranne un'ultima piccola porzione contenente tracce di cloro, che bolliva tra 216-223°. Cristallizzate più volte dall'acqua l'una e l'altra frazione, si fusero a 46° non rivelando più la presenza del cloro. L'*o*-nitrofenol dunque non erasi lasciato clorurare.

2. *Con fenoli monovalenti parasostituiti.*

(Collaborazione di **Carm. Vitale**).

Bromofenol. Ling [1] facendo reagire il cloruro di solforile con

[1] Journ. of. the chem. Soc. **61**, 560.

questo fenolo fuso, cioè a temperature sopra 64°, ottenne l'orto-dicloro-p-bromofenol. Operando a temperature più basse il risultato è alquanto diverso spostando il cloro in parte il bromo; riportiamo due delle varie esperienze.

Quantità equimolecolari di bromofenol e di cloruro vennero lasciate a contatto per 3 giorni alla temperatura dell'ambiente. Il fenolo erasi disciolto senza che si notasse sviluppo gassoso. Distillando poi passò tra 225 e 238° un corpo oleoso che si solidificò col riposo e venne quindi frazionato sistematicamente per cristallizzazione dall'etere di petrolio (35-45°). Delle 6 porzioni così ottenute la prima fondea a 44° e conteneva ancora quantità notevole di bromo, però non siamo riusciti ad isolarne il composto di Ling fus. a 66°,5. L'ultima frazione invece che risultava solamente con tracce piccolissime di bromo, era costituita da paraclorofenol, come risulta dal punto di fusione sito a 37° e dalla determinazione di cloro.

Gr. 0,1230 di sostanza fornirono gr. 0,1367 di cloruro di argento.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C_6H_5OCl
Cloro:	27,48	27,62

In altra esperienza riscaldammo la soluzione del fenol in grande eccesso di cloruro per 5 giorni a 50° ricavandone: 1.° un prodotto bollente a 215-220°, esente di bromo e fusibile a 37° dopo essere stato cristallizzato nel modo detto; 2.° una porzione che passava tra 220-234°, fondeva da 36° a 39° e da cui anche per l'azione molto prolungata a caldo del cloruro non ci fu dato eliminare il bromo.

Preparando il benzoato del miscuglio e cristallizzando questo frazionatamente non riuscimmo neppure a separare i componenti.

Benzoato del p-bromofenol. Quest'etere preparato col metodo di Baumann e cristallizzato dall'alcool, fonde a 102-103°. Aggiunto di eccesso del reattivo, in cui è un po' solubile, dopo due giorni si trovò inalterato. Depurato nel solito modo si fuse alla stessa temperatura di prima e diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1962 di sostanza fornirono gr. 0,1343 di bromuro di argento.

Cioè su 100 parti :

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_9O_2Br$
Bromo :	29,12	28,88

Paracresol. Mazzara e Lamberti hanno già descritto i prodotti mono e bisostituiti che si formano in questa reazione secondo la quantità di reattivo impiegato. Noi avevamo fatto agire una sola molecola di cloruro per una del fenol non attribuendo gran valore al limite di clorurazione, ed avevamo ottenuto pure il cloroparacresol di Schall e Dralle. Non insistiamo a parlare del forte raffreddamento che si osserva prima dell' azione del cloruro. Per dimostrare la costituzione del cloroderivato ne ossidammo l' etere metilico con permanganato potassico. L' etere metilico bolle alla temperatura corretta di 215-218^0 sotto la pressione ridotta a 0^0 di 760,8^{mm}. Contiene la quantità di ossimetile richiesta dalla teoria. Gr. 0,2106 di sostanza fornirono gr. 0,1907 di cloruro di argento.

Cioè su 100 parti :

	Trovato	Calcolato per C_8H_9OCl
Cloro :	22,39	22,68

Dall'ossidazione dell'etere col permanganato potassico al 4 $^0/_0$ in soluzione alcalina ottenemmo l'acido che, dopo 2 cristallizzazioni dall'acido acetico diluito (1 : 4), si fuse a 212-214^0 ed aveva tutti gli altri caratteri dell'acido 3 cloroanisico.

Benzoato di p-cresolo. Fu adoperata la sua soluzione in etere assoluto essendo questo benzoato quasi insolubile nel cloruro di solforile. Si procedette come per gli altri eteri composti, eliminando reattivo e solvente, lavando poscia con soluzione di carbonato sodico e cristallizzando dagli eteri del petrolio (70-90^0). Il prodotto non conteneva tracce di cloro e fondeva, come prima, a 141^0.

Isopropilfenol. Il prodotto impiegato era stato preparato da Paternò e Spica [1]; cristallizzato dall'etere del petrolio (35-45^0) da cui si depositò in aghi setacei lunghissimi, fondeva nettamente a

[1] Gazz. chim. 6, 535.

61°. Aggiungendovi rapidamente la quantità equimolecolare di cloruro di solforile si notò forte raffreddamento senza che subito avvenisse reazione, cominciando un lento sviluppo di acido cloridrico ed anidride solforosa dopo più di mezz'ora e protraendosi per circa 2 ore. Sottoponendo a distillazione passò un olio incoloro tra 225-230°. Per l'analisi fu adoperata una porzione ridistallata bollente a 227-229°.

Gr. 0,1986 di sostanza richiesero cc. 11,5 di soluzione di nitrato di argento $\frac{N}{10}$.

Cioè su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_9H_{11}OCl$
Cloro:	20,55	20,82

Il **3-cloroisopropilfenol(4)** è un liquido che non solidifica a -18°, bolle alla temperatura corretta di 230-232° alla pressione ridotta a 0° di 760^{mm}. Contiene il cloro al posto 2 dall'ossidrile come dimostra la sua trasformazione in acido cloroanisico.

L'etere metilico ottenuto con l'idrato potassico e ioduro di metile costituisce un olio incolore, dall'odore aromatico, che passa alla prima distillazione completamente fra 240-243°. Bolle alla temperatura corretta di 246,7-248,7° alla pressione ridotta a 0° di 759,4^{mm}. All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2083 di sostanza consumarono cc. 11,5 di nitrato di argento $\frac{N}{10}$.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{13}OCl$
Cloro:	19,59	19,24

L'ossidazione di questo liquido (gr. 9) con soluzione di permanganato potassico (5 %) a bagnomaria fu terminata dopo 3 giorni. Ricavato l'acido dalle acque alcaline e cristallizzatolo dall'acido acetico diluito (1 : 4) esso fondeva costantemente a 208-210°, mentre l'acido cloranisico ha il punto di fusione 214°. Per eliminare quindi qualunque dubbio sull'identità di questi due corpi trasformam-

mo il nostro prodotto con carbonato di bario nel sale baritico, che ottenemmo cristallizzato in scagliette irregolari per svaporamento parziale della soluzione. Esso conteneva 3 $^{1}/_{2}$ molecole di acqua come il sale dell' acido 3-cloranisico. All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2779 di sale disseccato all'aria diedero gr. 0,1129 di solfato di bario.

Cioè su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $(C_8H_6O_3Cl)_2Ba + 3\ ^1/_2\ H_2O$
Bario:	23,90	23,99

Rigenerando l'acido dal sale e ricristallizzandolo, il suo punto di fusione si elevò a 212-213°. Non è improbabile che siasi formata, assieme all'acido 3-cloranisico piccola quantità di un altro composto clorurato, per ossidazione parziale dell'isopropile dell'etere, che abbassa notevolmeute il punto di fusione del prodotto non del tutto depurato. Noi però non ce ne siamo occupati ulteriormente.

Acetato del p-cumofenol. Quest'olio dal punto di ebollizione 238-240° (n. cor.), dopo essere rimasto per 3 giorni in soluzione al cloruro di solforile distillò fra 240-245°. Conteneva del cloro, la cui quantità ammontava però solamente a 3,28 %. Non potendosi eliminare l'alogeno per distillazione noi saponificammo il prodotto con soluzione di idrato potassico e ricavammo da questa, coi soliti trattamenti, un corpo oleoso esente di cloro, bollente attorno a 240° che per aggiunta di un cristallino di p-cumofenol si solidificò intieramente. Cristallizzato dall' etere di petrolio si fuse a 61°, era insomma il fenol originario. Ne deriva che quella piccola quantità di cloro dovevasi trovare nell' acetile. Ciò trova riscontro nelle esperienze coll' acetato di resorcina [1], dal quale pure si ottenne un po' di prodotto clorurato nella catena laterale.

Parabenzilfenol. Mescolando questo fenolo, dal punto di fusione 83°, con quantità equimolecolare di SO_2Cl_2, si osservò pure raffreddamento, però meno intenso di quello notato per gli altri p-fenoli. Lo sviluppo di gas che si iniziò dopo circa $^{1}/_{4}$ d'ora procedette

[1] Gazz. chim, vol. **24**, I, pag. 241.

lentamente non cessando se non dopo 6 ore circa. Distillando il prodotto oleoso si svolse ancora molto acido cloridrico, per cui fu necessario depurarlo passando pel sale potassico.

Disseccato in soluzione eterea sul cloruro di calcio, distillò, dopo eliminazione del solvente, in corrente di anidride carbonica, tutto fra 318-321^0 (non corr.), decomponendosi però sempre parzialmente.

All'analisi diede i seguenti risultati :

Gr. 0,1961 di sostanza consumarono cc. 8,6 di soluzione di nitrato di argento $\frac{N}{10}$ uguali a gr. 0,03053 di cloro.

Su 100 parti :

	Trovato	Calcolato par $C_{13}H_{11}OCl$
Cloro :	15,61	16,2

Questo **clorobenzilfenol** è un liquido appena giallognolo che non solidifica in sale e neve. Non distilla col vapor d'acqua e si decompone per riscaldamento all'ebollizione svolgendo acido cloridrico, anche quando si operi in corrente di anidride carbonica o a pressione ridotta. Per determinare la posizione del cloro facemmo varii tentativi che però riuscirono infruttuosi. Non pertanto si può con una certa sicurezza dedurre dal punto di ebollizione del corpo che il cloro debba trovarsi in posizione orto con l'ossidrile. Ed infatti se noi confrontiamo i punti di ebollizione dei vari fenoli con quelli dei loro ortocloroderivati, notiamo che differiscono di pochissimi gradi come appunto avviene anche col benzilfenol.

Ponto d'ebollizione	
del fenol	dell'o-cloroderivato
Fenol 183^0	175-76^0
p-clorofenol 217^0	209-210^0
p-cresol 201,8^0	195-196^0
p-cumofenol 228,2^0-229,2^0	230-232^0
p-benzilfenol 325-330^0	318-321^0

Acetato del p-benzilfenol. Gr. 15 di questa sostanza oleosa, che passava alla distillazione verso 310^0, furono disciolti in grande eccesso di reattivo. Dopo 2 giorni lavammo e depurammo al so-

lito, ottenendo un liquido in cui fu rinvenuto il 2,77 % di cloro e che dopo saponificazione con soluzione di idrato potassico al 20 %, fornì il benzilfenolo solido, esente di cloro e fondente, previa cristallizzazione dall'alcool a 83°.

Paranitrofenol. Il cloruro di solforile venne aggiunto alla soluzione eterea del nitroderivato essendo questo poco solubile nel reattivo. Non avvenne reazione alcuna, come fu dimostrato dalla assenza del cloro nel prodotto ricavato dopo parecchi giorni, del quale preparammo il sale di bario che si presta meglio alle cristallizzazioni frazionate. Le varie porzioni ottenute erano omogenee e corrispondevano alla composizione teoretica del nitrofenolato di bario con 8 molecole di acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,2213 di sostanza fornirono gr. 0,0933 di solfato di bario.

Cioè per 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\left(C_6H_4\begin{smallmatrix}O-\\NO_2\end{smallmatrix}\right)_2 Ba + 8H_2O$
Bario:	24,78	24,55

Il *benzoato di p-nitrofenol* e *l'acido picriro*, come era da aspettarsi, sono pure del tutto indifferenti all'azione del cloruro.

3. *Con pirocatechina e pirogallolo.*

Pirocatechina. La reazione col cloruro acido è talmente energica che è necessario mitigarla per impedire totale resinificazione. Si fa gocciolare il reattivo (1 mol.) molto lentamente sopra una soluzione del fenolo (1 mol.) in 10 parti di etere ass. raffreddando con acqua e ghiaccio ed agitando continuamente. Scacciato poi l'etere, rimane una massa solida brunastra che viene spremuta tra carte e quindi depurata per ripetute precipitazioni frazionate dalla soluzione benzolica mediante etere del petrolio (35-45°). Nelle prime frazioni si deposita, assieme al monocloroderivato, una sostanza vischiosa incolora, ma le ultime forniscono prodotto quasi puro. Per averlo ben cristallizzato bisogna che l'etere del petrolio venga impiegato a piccole porzioni: notando appena intorbidamento della soluzione

benzolica la si lascia a riposo per circa un'ora, si decanta e si lava con altro etere del petrolio. La sostanza così depurata diede all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,2866 consumarono cc. 19,30 di soluzione di nitrato d'argento $\frac{N}{10}$ = gr. 0,068515 di cloro.

Cioè per 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_5O_2Cl$
Cloro:	23,90	24,56

La **monocloropirocatechina** cristallizza in piccolissimi aggregati mammellari, costituiti da scagliette lucenti che fondono a 80-81°. Alla luce si altera colorandosi; colora in verde il percloruro di ferro. È solubilissima nell'acqua e nei solventi organici ad eccezione delle porzioni molto volatili di etere del petrolio, in cui è quasi insolubile. La sua costituzione OH : OH : Cl = 1 : 2 : 4 è dimostrata dalla sua trasformazione nel bicloroderivato che dà tetraclorobenzol simmetrico.

Eterificata con idrato potassico e ioduro di metile diede il monocloroveratrolo descritto più sotto.

Bicloropirocatechina. Si ottiene dalla pirocatechina come il monocloroderivato impiegando due molecole di cloruro di solforile oppure da quantità equimolecolari del monocloroderivato e SO_2Cl_2. E però da evitarsi ogni eccesso di cloruro che resinifica la sostanza. Il prodotto grezzo, un olio denso di colore bruno, viene versato in capsula, riscaldato sul bagno maria e lasciato a se stesso. Formansi dei cristalli, dai quali si decanta l'olio restante che col tempo deposita altra quantità del corpo cristallino.

Questo si spalma su carta sugante, poi su lastra porosa e si depura finalmente per precipitazioni frazionate da soluzione benzolica con etere del petrolio, come fu detto pel derivato monosostituito. La cristallìzzazione dall'etere petrolico (70-90°) in cui la sostanza si scioglie a caldo, non è indicata, perchè le tracce di olio si depositano di nuovo insieme ai cristalli.

La bicloropirocatechina diede all'analisi i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1378 di sostanza consumarono cc. 15,3 di nitrato d'argento $\frac{N}{10}$ corrispondenti a gr. 0,054315 di cloro.

II. Gr. 0,2331 di sostanza richiesero cc. 25,5 di soluzione di nitrato d'argento $\frac{N}{10}$. = gr. 0,090525 Cl.

Su 100 parti quindi:

	Trovato		Calcolato per $C_6H_4O_2Cl_2$
	I.	II.	
Cloro:	39,41	38,88	39,66

La bicloropirocatechina si presenta in aghi corti incolori, fusibili a 105-106°. Dà la reazione della pirocatechina ed è solubile nell'acqua e nei solventi organici, tranne negli eteri del petrolio freddi. Grammi 27 di questo prodotto riscaldati con gr. 15 di percloruro di fosforo a bagno d'olio reagirono violentemente con forte sviluppo gassoso. Mantenni la temperatura ancora per alcune ore a 180° e distillai quindi la massa pastosa, nera, a vapor d'acqua; questo trasportò circa un grammo di materia solida poco colorata, mentre nel pallone rimase un residuo vischioso che non esaminai ulteriormente.

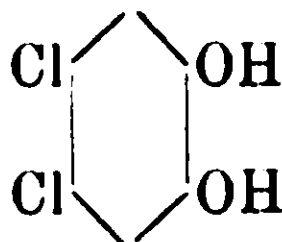
Il solido, cristallizzato dall'alcool bollente, in cui non è molto solubile, venne riconosciuto dal punto di fusione a 136-137° e dall'analisi per il tetraclorobenzolo descritto prima da Iungfleisch (1) e poi da Beilstein e Kurbatow (2). Infatti all'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,1632 di sostanza fornirono gr. 0,4317 di cloruro d'argento.

Cioè su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_2Cl_4$
Cloro:	65,45	65,74

Ciò dimostra che alla bicloropirocatechina compete la formola:

```
Cl/\OH
  |  |
Cl\/OH
```

(1) Annales de chim. e phys. [4] 14, 186.

(2) Annalen 152, 247; 192, 236.

Questo fenolo (grammi 10) eterificato in soluzione di alcool metilico con quantità di idrato potassico fuso e ioduro di metile corrispondenti a 1 molecola (rispettivamente grammi 3 e gr. 10) fornì il bicloroguaiacolo fusibile a 71-72° che sarà descritto più innanzi.

Monobenzoato di pirocatechina. Quest' etere fu preparato per la prima volta da Witt e Mayer [1] aggiungendo soluzione di soda ad un miscuglio intimo di cloruro di benzoile e soluzione acquosa del fenolo. Operando secondo questa indicazione io non ottenni mai prodotto puro. Adottando invece la prescrizione che lo stesso Witt dà in un lavoro successivo [2] per il monobenzoato di idrochinone e valendomi dell'agitatore che da lui piglia il nome, il risultato fu soddisfacente.

Il prodotto fondente a 130° fu aggiunto di eccesso di cloruro di solforile e lasciato a se in boccetta turata. Dopo alcuni giorni, eliminato il cloruro, cristallizzai più volte da molta acqua il residuo ricavandone i $^9/_{10}$ inalterati, esenti di cloro e fusibili a 129-130°. Non ostante che nella molecola si trovasse l' ossidrile fenolico libero, il cloruro di solforile non aveva agito.

Cloropirogalloli. Per l'azione di 1, 2 o 3 molecole di cloruro di solforile sul pirogallolo sciolto in etere si ottennero i rispettivi cloroderivati mono-, bi- e trisostituiti. Svaporato il solvente si cristallizzavano poi frazionatamente i residui da molta benzina del petrolio in cui sono pochissimo solubili a freddo. Questi prodotti di sostituzione somigliano per l'aspetto dei cristalli incolori molto al pirogallolo, di cui hanno tutte le reazioni. All'aria ed alla luce diventano prima rosei e poi bruni.

Il **monocloroderivato** fondente a 143° fornì i seguenti dati analitici:

Gr. 0,2068 di sostanza diedero gr. 0,1633 di cloruro d'argento e gr. 0,0150 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_5O_3Cl$
Cloro:	21,88	22,11

[1] Berichte **26**, 1076.

[2] Witt e Iohnson. Berichte **26**, 1909.

Il suo **benzoato** cristallizzato più volte dall'alcool mantiene sempre un coloro gialliccio; fonde a 140°.

All'analisi fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,2197 di sostanza diedero gr. 0,0599 di cloruro d'argento e gr. 0,0045 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_2ClO_3(COC_6H_5)_3$
Cloro:	7,39	7,51

Il **derivato biclorurato** ha punto di fusione 128°.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,1722 di sostanza fornirono gr. 0,2458 di cloruro d'argento e gr. 0,0072 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_4O_3Cl_2$
Cloro:	36,64	36,41

Il suo **benzoato** cristallizza bene d'alcool e fonde a 165°.

All'analisi fornì i seguenti dati:

Gr. 0,2748 di sostanza diedero gr. 0,6403 di anidridi carbonica e gr. 0,0780 di acqua.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6HCl_2O_3(COC_6H_5)_3$
Carbonio	63,54	63,90
Idrogeno	3,16	3,15

Il tricloroderivato fu già preparato per l'azione del cloro sulla soluzione acetica del fenol da Webster [1].

Il prodotto ottenuto mediante il cloruro di solforile è identico a quello. Disseccato in stufa a 120° e poi nel vuoto fonde poco nettamente a 175°.

L'analisi, invece, del prodotto disseccato all'aria rivela la presenza delle 3 molecole d'acqua di cristallizzazione.

(1) Chem. Soc. **45**, 205

Gr. 0,1981 di sostanza fornirono gr. 0,2952 di cloruro d'argento e gr. 0,0037 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_3O_3Cl_3+3H_2O$
Cloro:	37,48	37,56

4. *Con eteri alchilici di fenoli.*

(Collaborazione di **G. Ortoleva**).

Anisol. La reazione assai energica che avviene fra anisol (gr. 21,5; 1 mol.) e cloruro di solforile (gr. 27; 1 mol.) obbliga a mitigarla raffreddando e di aggiungere il cloruro lentamente. Ciò non ostante il prodotto che si forma è di color bruno. Per alcune distillazioni si ricava un liquido incolore che bolle alla temperatura corretta di 197°,7 sotto la pressione ridotta a 0° di 759^{mm}. Beilstein e Kurbatow indicano 198-202° come temperatura di ebollizione del *p*-cloroanisol.

All'analisi fornì i seguenti dati:

Gr. 0,1853 diedero gr. 0,1749 di cloruro d'argento e gr. 0,0101 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C_7H_7OCl
Cloro:	25,13	24,91

Fenetol. Furono impiegati gr. 20 dell'etere e gr. 22 di cloruro. Notammo che la reazione avviene con minore energia; e procedendo come prima ottenemmo un liquido incolore, bollente alla temperatura corretta di 211°,6 (pressione ridotta a 0° di 758^{mm},1). Raffreddato con sale e neve si rapprese in massa solida che spremuta e disseccata si fuse a 20°. Le temperature trovate da Beilstein e Kurbatow pel *p*-clorofenetol sono: punto di ebollizione 208-212°, punto di fusione 21°.

All'analisi fornì i seguenti dati analitici:

Gr. 0,1529 di sostanza diedero gr. 0,1351 di cloruro d'argento e gr. 0,0059 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_4ClO.C_2H_5$
Cloro:	23,11	22,68

Etere metilico dell'o-cresol. Su 17 grammi di quest'etere bollente a 167-170°, furono fatti agire gr. 18,5 di cloruro di solforile colle precauzioni già indicate essendo la reazione assai viva. Il liquido incoloro, ricavatone per distillazione, ha il punto d'ebollizione corretto a 212°,8 (pressione ridotta a 0° di 758^{mm}) ed è identico anche per le altre proprietà all'etere metilico del *p*-cloro-ortocresol sopradescritto.

All'analisi fornì i seguenti dati:

Gr. 0,1768 di sostanza diedero gr. 0,1495 di cloruro d'argento e gr. 0,00829 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C_8H_9OCl
Cloro:	22,46	22,68

Per ossidazione con permanganato di potassio fornisce anch'esso con buon rendimento l'acido 5-clorometilsalicilico fusibile a 81-82° che per riscaldamento con acido iodidrico a bagnomaria elimina tutto il metile dando l'acido 5-clorosalicilico dal punto di fusione 171°.

L'acido dal punto di fusione 81-82° all'analisi fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,1535 di sostanza diedero gr. 0,1093 di cloruro d'argento e gr. 0,00779 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_7O_3Cl$
Cloro:	19,20	19,03

Etere metilico del p-cresol. Si comporta col cloruro di solforile come l'etere dell'ortocresolo, fornendo però il composto di Schall e Dralle, cioè il derivato metilico dell'ortocloroparacresol.

L'etere clorurato, così ottenuto, bolliva alla temperatura corretta di 215-217° (pressione ridotta a 0° di 757,7^{mm}) e fornì per ossi-

dazione con soluzione di permanganato potassico al 4 $^0/_0$ l'acido 3-cloroanisico, col punto di fusione 213°.

All'analisi diede i seguenti dati:

Gr. 0,1996 di etere diedero gr. 0,1836 di cloruro d'argento.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C_8H_9OCl.
Cloro:	22,76	22,68

Etere metilico del timolo. Reagisce pure subito e vivamente col cloruro acido. Dal prodotto bruno isolammo per distillazione il cloroderivato bollente alla temperatura di 250-251° sotto la pressione ridotta a 0° di 761,3^{mm}, identico con l'etere metilico ottenuto dal timolo *p*-clorurato.

All'analisi fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,2533 di sostanza diedero gr, 0,1798 di cloruro d'argento.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato por $C_{11}H_{15}OCl$
Cloro:	17,56	17,88

Guaiacol. Gr. 25,4 di guaiacolo cristallizzato (1 mol.) furono aggiunti lentamente di gr. 27 di cloruro di solforile (1 mol.). Dopo alcune ore di riposo, alla distillazione passò dopo il solvente un liquido bruno che venne rifrazionato alcune volte; bolliva quindi a 233-237°. Per l'analisi si adoperò una parte che passava fra 235-236°. Essa diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,2566 di sostanza consumarono cc. 16 di soluzione di nitrato d'argento $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0568 di cloro.

II. gr. 0,2650 di sostanza diedero gr. 0,1822 di cloruro d'argento e gr. 0,0451 di argento metallico.

III. gr. 0,3146 di sostanza fornirono gr. 0,6089 di anidride carbonica e gr. 0,1185 di acqua.

Su 100 parti:

	I.	II.	III.	Calcolato per $C_7H_7O_2Cl$.
Cloro	22,13	22,60	—	22,39
Carbonio	—	—	52,79	52,99
Idrogeno	—	—	4,19	4,41

Il **monocloroguaiacolo** è un olio incolore, molto rifrangente, dall'odore somigliante al guaiacolo; bolle alla temperatura di 239-241°,5 (pressione ridotta a 0° di 757,7mm).

Non si solidifica rimanendo lungamente a — 18°.

Eterificato con idrato potassico ed ioduro di metile dà il monocloroveratrolo più sotto descritto.

La costituzione del monocloroguaiacolo può essere quindi una delle seguenti $OH : OCH_3 : Cl = 1 : 2 : 4$ $OH : OCH_3 : Cl : = 1 : 2 : 5$. Per decidere tra queste due formolo il Dott. Angelico fece in questo laboratorio molti tentativi infruttuosi, nei quali mise a reagire col cloroguaiacolo in varie condizioni pentacloruro di fosforo, cloruro di calcio ammoniacale, etere clorocarbonico e sodio, carbonato ammonico, ecc. Il prodotto o si resinificava o rimaneva inalterato. Secondo l'esperienza di Fischli [1] col guaiacolo, dovevasi aspettare che per lo meno il pentacloruro di fosforo avrebbe dato un corpo caratterizzabile; ma come ripeto, non se ne ottenne traccia.

Benzoato di monocloroguaiacolo. Fu preparato col metodo di Baumann che però non dà un buon rendimento. Cristallizzato dalla benzina del petrolio si presenta in piccolissime scagliette incolori, dai riflessi madreperlacei; fonde a 76-77°. All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2604 di sostanza consumarono cc. 9,8 di soluzione di nitrato di argento $\frac{N}{10}$ = a gr. 0,03479 di cloro.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_6O_2Cl(COC_6H_5)$
Cloro:	13,36	13,52

Dicloroguaiacolo. Per la preparazione di questo composto operammo come per il monocloroderivato impiegando la quantità doppia di cloruro di solforile. Si formò un prodotto oleoso bollente tra 260° e 270° che col riposo essendosi solidificato quasi intieramente, fu spremuto e cristallizzato due volte dall'etere del petrolio (35-45°). All'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,1594 di sostanza consumarono cc. 16,5 di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato di argento, corrispondenti a gr. 0,058575 di cloro.

(1) Berichte **18**, 1463.

II. gr. 0,2735 di sostanza diedero gr. 0,3069 di cloruro di argento e gr. 0,0759 di argento metallico.

III. gr. 0,2690 di sostanza diedero gr. 0,4312 di anidride carbonica e gr. 0,0719 di acqua.

Su 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $C_7H_6O_2Cl_2$
	I.	II.	III.	
Carbonio	—	—	43,75	43,53
Idrogeno	—	—	2,97	3,11
Cloro	36,74	36,90	—	36,78

Il dicloroguaiacolo cristallizza in lunghi aghi incolori, fusibili a 71-72°. La sua costituzione è analoga a quella della 4,5-bicloropirocatechina da cui risulta per eterificazione. Per l'azione di quantità equimolecolari di idrato potassico ed ioduro di metile fornisce il dicloroveratrolo p. f. 85°,5-86°,5, che sarà descritto sotto.

Benzoato di dicloroguajacolo. Anche qui adoperammo il metodo di Baumann, benchè desse rendimento scarsissimo. Per cristallizzazioni ripetute dall'etere di petrolio (45-70°) il prodotto si depose in bei cristalli corti e grossi, dall'aspetto di busta come quelli dell'ossalato di calcio; fondono a 72-74°. All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,0822 di sostanza fornirono gr. 0,0701 di cloruro di argento e gr. 0,0075 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_5O_2(COC_6H_5)Cl_2$
Cloro	23,60	23,90

Tricloroguajacolo. Per ottenere dal gnajacolo un cloroderivato trisostitnito vi si aggiunge a poco a poco la quantità di cloruro di solforile corrispondente, si riscalda per 2 ore a bagnomaria, si mescola la massa semifluida ancora con altrettanto del cloruro, si torna a far ricadere e si ripete lo stesso trattamento altre due volte.

Rimane, dopo eliminazione del cloruro, una materia bruna vischiosa; che talvolta si solidifica tosto, altre volte resta semifluida per parecchi giorni. La si spalma su lastra porosa e poi

si cristallizza frazionatamente più volte dall' etere di petrolio (45-70°); la sostanza vischiosa passa nelle prime porzioni, mentre le ultime forniscono il prodotto puro ma sempre giallastro. Per ottenerlo poi incoloro basta una distillazione a vapor d' acqua col quale passa lentamente.

All' analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,1698 di sostanza fornirono gr. 0,2842 di cloruro di argento e gr. 0,0249 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_5O_2Cl_3$
Cloro	46,23	46,80

Il tricloroguaiacolo è in aghi corti, incolori, che fondono a 107-108°.

Il suo **benzoato** non potè ottenersi col metodo di Baumann; facemmo invece avvenire la reazione tra il fenolo ed il cloruro di beuzoile aggiungendo un pochino di polvere di zinco, come consigliò Errera per la resorcina [1]. Depurammo poi riscaldando con soluzione di carbonato sodico e cristallizzando 3 volte dalla ligroina il prodotto solido. Ha il punto di fusione 128-129°.

All' analisi fornì i seguenti dati:

Gr. 0,1302 di sostanza richiesero cc. 11,75 di soluzione di nitrato d' argento $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,041712 di cloro.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_4O_2Cl_3(COC_6H_5)$
Cloro	31,76	32,12

Benzoato di guaiacolo. Il prodotto commerciale che cristallizza dall' etere del petrolio, fondeva a 56-57°; si sciolse parzialmente nel cloruro di solforile, ma non reagì con esso, giacchè dopo 5 giorni di contatto, ricavato di nuovo dalla soluzione e cristallizzato come sopra, mantenne invariato il suo punto di fusione e non conteneva tracce di cloro.

Veratrolo. Venne impiegato veratrolo purissimo cristallizzato, la

(1) Gazz. Chim. **15**, 261.

cui reazione col cloruro acido è molto energica e quasi istantanea. Con quantità equimolecolari ottenemmo un liquido, bollente subito fra pochi gradi, che però venne ridistillato.

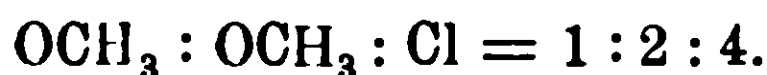
All' analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2428 di sostanza fornirono gr. 0,1823 di cloruro argentico e gr. 0,0128 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_9O_2Cl$
Cloro:	20,22	20,57

Il **monocloroveratrolo** è un olio incolore, che non solidifica in sale e neve. Bolle alla temperatura corretta di 242°,4 sotto la pressione ridotta a 0° di 763,3^{mm}. All' aria imbrunisce. Come fu già detto, lo stesso corpo venne preparato per altre due vie, eterificando con idrato potassico e ioduro di metile tanto il monocloroguaiacolo quanto la monocloropirocatechina. — Da quest'ultima reazione si deduce che nel monocloroveratrolo i sostituenti del nucleo sono nella posizione

$$OCH_3 : OCH_3 : Cl = 1 : 2 : 4.$$

Dicloroveratrolo. Si prepara come il prodotto precedente adoperando due molecole di cloruro di solforile. Cessato in breve lo sviluppo vivace di gas, l' olio si rapprende in solido: lo si spreme e si cristallizza alcune volte dall' alcool non molto diluito.

All' analisi diede i seguenti risultati:

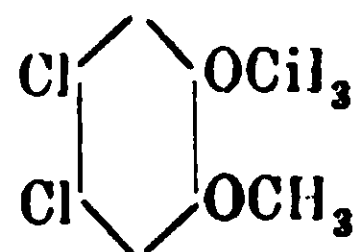
Gr. 0,2647 di sostanza diedero gr. 0,3601 di cloruro d' argento e gr. 0,0079 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_8O_2Cl_2$
Cloro:	34,60	34,29

Il dicloroveratrolo si presenta in piccoli aghi incolori che fondono a 85,5-86°,5. Si ottenne pure lo stesso prodotto per eterificazione del bicloroguaiacolo fusibile a 71°, che ha costituzione analoga alla 4,5-dicloropirocatechina p. f. 105-106°.

La costituzione del dicloroveratrolo è quindi:

$$\text{Cl}\diagup\diagdown\text{OCH}_3 \quad \text{Cl}\diagdown\diagup\text{OCH}_3$$

5. *Con fenoli contenenti gruppi acidi.*

Ossicarboacidi. Studiai l'azione del reattivo sopra gli acidi salicilico, meta- e paraossibenzoico, protocatechico, timotico e *p*-cumofenol-*o*-carbonico. Di questi due ultimi trovai nella collezione del laboratorio bei campioni fondenti rispettivamente a 122° e 120°. Visto che a freddo una molecola di cloruro di solforile non aveva azione, ripetei le esperienze adoperando grandi quantità di cloruro a ricadere per 6–8 ore, di modo che gli acidi si sciogliessero parzialmente. Gli ortocarboacidi anzi sono completamente solubili quando la quantità di reattivo è rilevante. Distillato poi l'eccesso di SO_2Cl_2, i residui venivano agitati con soluzione di idrato potassico e, dopo avere rimesso in libertà l'acido, questo si cristallizzava frazionatamente dall'acqua bollente (il protocatechico da acqua a 50°). Le numerose porzioni che così si ottennero per ciascuno, mostrarono dai punti di fusione che i prodotti erano rimasti inalterati. Gli ortocarboacidi non contenevano traccia di cloro; invece degli acidi protocatechico, meta- e paraossibenzoico si ricavarono dalle ultime frazioni di cristallizzazione porzioncine clorurate che fondevano pochi gradi prima del prodotto originario. Ne fu determinato il cloro, che corrispondeva

per l'acido metaossibenzoico a 3,18 $^0/_0$
„ „ paraossibenzoico a 5,08 $^0/_0$
„ „ protocatechico a 4,86 $^0/_0$

Considerando che queste frazioni clorurate ascendevano a qualche decigrammo per 10 grammi dell'acido impiegato, il cloro riscontrato devesi considerare come impurezza. Del resto la reazione non essendo avvenuta a temperatura bassa non è impossibile che il cloruro di solforile abbia subìto un principio di dissociazione, la quale è rivelata già a 160° dalla scemata densità di

vapore, come dimostrò Pawlewski ([1]). La limitatissima clorurazione sarebbe quindi dovuta al cloro libero e non al cloruro di solforile. La conclusione è che i carboacidi resistono all' azione del reattivo studiato.

Operai nel modo sopra detto anche con l'*acido benzoico* e l'*acido metilsalicilico,* (p. f. 97-98°), i quali come era da aspettarsi rimasero del tutto inalterati.

Solfoacidi del fenolo. Non potendosi adoperare per l' esperienza gli acidi liberi, perchè deliquescenti, ne preparai gli eteri etilici mediante i sali di argento e ioduro di etile. L' aseptolo del commercio in soluzione al 30 % venne aggiunto di carbonato di argento fino a neutralizzazione; filtrai il liquido colorato e ne ricavai per svaporamento parziale il sale cristallino, molto solubile, di colore rosaceo:

All' analisi:

Gr. 0,3161 di sale disciolti in acqua e precipitati con acido cloridrico fornirono gr. 0,1807 di cloruro d' argento.

Cioè su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_5O_4SAg$
Argento	43,02	43,37

Riscaldando a ricadere questo sale di argento con ioduro di etile, eliminando poi l' eccesso di questo per distillazione, estraendo con etere, e lasciando l' olio ricavato lungamente nel vuoto, esso rimase esente di alogeno.

L' etere solfonico è solubile in acqua, non solidifica, nè può distillarsi, perchè si decompone quando è riscaldato, anche a pressione ridotta. Dal prodotto di decomposizione separai mediante distillazione a vapor d' acqua fenol puro.

L' etere del *para*solfoacido fu preparato in modo identico, partendo dall' acido parafenolsolfonico. Questo l' ottenni seguendo le prescrizioni di Kekulé fino ad avere la soluzione di sale di piombo, poi precipitando il piombo e concentrando il liquido filtrato.

L' etere di questo solfacido è anch' esso liquido, solubile in acqua, e si comporta alla distillazione come l' isomero descritto. Lo ebbi esente di alogeno.

([1]) Berichte, **30**, 765.

Facendo agire a freddo il cloruro di solforile secco in eccesso, per alcuni giorni e svaporando poi a pressione ridotta, gli olii residuali contenevano il 6,5 e il 5,7 % di cloro, che però non è sostituito nel nucleo dei solfoacidi. Infatti distillando i due prodotti a pressione ordinaria, e sottoponendoli poi alla distillazione con vapor d'acqua, ottenni solamente fenolo esente di cloro e bollente a 180-183°.

Ossialdeidi. Il gruppo CHO caratteristico delle aldeidi, benchè in molte reazioni venga considerato come negativo, non è dotato di proprietà nettamente acida. Per cui dovevo aspettarmi che la sua presenza nella molecola di un fenolo non avrebbe opposto resistenza all'azione del cloruro di solforile. Le esperienze con le ossialdeidi hanno pienamente confermato tale previsione. Infatti l'aldeide salicilica e quella paraossibenzoica fornirono, con una reazione assai blanda e di lunga durata, dei corpi solidi, che cristallizzati più volte dall'acqua vennero riconosciuti rispettivamente come identici con l'aldeide 5-clorosalicilica, p. f. 98°, di Piria [1] e l'aldeide 3-cloroparaossibenzoica, p. f. 148°, di Herzfeld [2]. Dalla vanillina poi ebbesi un prodotto giallo, che essendo quasi insolubile in acqua fu prima cristallizzato da acqua leggermente alcoolica, e poi precipitato ancora 5 volte dalla sua soluzione benzolica mediante etere di petrolio, depositandosi così in laminette splendenti, quasi incolore, fus. a 158-160°. Il prodotto però, benchè abbia punto di fusione costante, non è puro, come risulta dall'analisi; tuttavia si rileva che i numeri si avvicinano notevolmente a quelli richiesti per un monocloroderivato.

Gr. 0,2846 di sostanza fornirono gr. 0,2358 di cloruro d'argento e gr. 0,0039 di argento.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_7O_3Cl$
Cloro:	20,5	19,0

6. *Con varii eteri del fenolo.*

Carbonato etilfenilico. Il punto di ebollizione di questo prodotto

(1) Annalen **80**, 169.
(2) Berichte **10**, 2196.

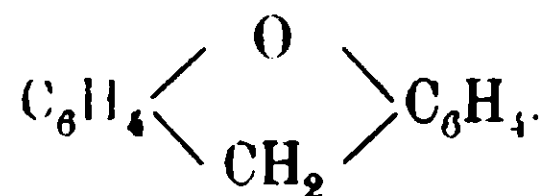
fu indicato come sito a 200–210° da Pawlewski [1] ed a 234° da Fatiauow [2]. Io preparai l'etere da fenato potassico secco ed etere clorocarbonico raffreddato a 0°, ed osservai il punto di ebollizione non corretto di 224-226°; facendo la correzione il corpo bolle a 227°,5-229°,5 alla pressione ridotta a 0° di 762,6mm.

Il carbonato etilfenilico si sciolse nel cloruro di solforile senza sviluppo di gas e senza aumento di temperatura. Distillato dopo 24 ore il cloruro, dei 15 grammi di etere impiegato 13 inalterati bollivano a 225-227° ed erano esenti di cloro, il resto ne conteneva tracce e passò fino a 235°. Il cloruro era rimasto senza azione.

Salol. Come dimostrò Curatolo [3] il cloro si sostituisce nel salolo per uno e per due atomi. Il cloruro di solforile invece lo lascia inalterato. Il prodotto dopo 2 giorni di contatto col cloruro in soluzione di etere assoluto, poi depurato con carbonato sodico e cristallizzato dall'alcool metilico, fondeva, come prima, a 41-42° e non conteneva traccie di cloro.

Fosfato trifenilico. Ebbi il prodotto ben cristallizzato e fusibile a 44-45° seguendo le prescrizioni di Heim [4]. Esso si scioglie nel cloruro acido senza reagire; per assicurarmene eliminai dopo alcuni giorni il cloruro, dibattei il residuo con idrato potassico diluito e freddo e poi con etere, riavendo dal solvente il fosfato cristallizzato e fondente allo stesso modo di prima. Saponificatolo con idrato potassico concentrato a ricadere, non ricavai altro che fenolo puro senza traccia di cloro.

Ossido di fenile. Da un saggio avendo osservato che il metodo di preparazione al cloruro di alluminio [5] dà prodotto di difficile depurazione, preferii quello di Niederhäusern [6] col quale si ottiene assieme all'ossido fenilico anche lo xantene

$$C_6H_4\langle{}^{O}_{CH_2}\rangle C_6H_4.$$

(1) Berichte **17**, 1205.
(2) Iahresbericht 1864, 477.
(3) Gazz. chim. **28**, I, pag. 157.
(4) Berichte, **16**, 1725.
(5) Merz, Weith. Berichte **14**, 189.
(6) Berichte **15**, 1124.

I due corpi si separano in massima parte distillando a vapor d'acqua; infine si rettifica ancora l'etere fenilico.

Gr. 10 di quest'ultimo, bollente fra 251-257^0, aggiunti di 2 $^1/_2$ molecole di cloruro di solforile, reagirono blandamente con sviluppo di gas e di calore. Distillato l'olio ottenuto, prima a vapor d'acqua e poi direttamente, non mostrò un punto di ebollizione costante, passando fra 185-290^0, nè fu possibile per frazionamento separarne prodotti ben distinti. L'analisi dell'ultima frazione conduce a numeri intermedii fra un mono e un bicloroderivato.

Gr. 0,2672 del prodotto fornirono gr. 0,2437 di cloruro argentico e gr. 0,0067 di argento metallico.

Per 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_9OCl$	$C_{13}H_8OCl_2$
Cloro:	23,35	17,35	29,83

Speravo di potere trasformare il miscuglio, per ulteriore azione del cloruro acido, nel prodotto bisostituito, ciò però non avvenne.

Ossido di metilendifenilene (xantene). Formatosi assieme all'ossido di fenile, come sopra dissi, fondeva dopo cristallizzazione dall'alcool a 98^0.

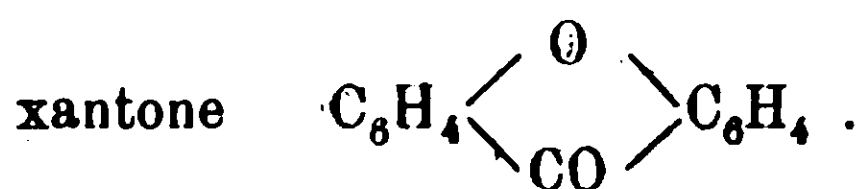
L'azione di SO_2Cl_2 ingenera un composto solido, che lavato e cristallizzato più volte dall'alcool, ha il punto di fusione costante 148-149^0. Dalla determinazione di cloro risulta, che si sono sostituiti 2 atomi di questo elemento.

Gr. 0,1340 di sostanza diedero gr. 0,1260 di cloruro d'argento e gr. 0,0220 di argento.

Per 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_8Cl_2O$
Cloro:	28,63	28,28

Il cloro probabilmente si troverà nei nuclei fenilici, forse distribuito simmetricamente, e non nel metilene, poichè avendo riscaldato il prodotto con anidride cromica in soluzione acetica, precipitato con acqua, e cristallizzato dall'alcool, ebbi un prodotto di ossidazione in aghetti fusibili a 181^0, che contenevano molto cloro, ma che non potei analizzare per difetto di materiale. Bollito con soluzione

di potassa divenne giallo. Da quanto conosciamo intorno all'ossidazione dello xantene e dei suoi derivati, dobbiamo arguire che anche nel caso presente si sia formato un derivato clorurato dello xantone $C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_4$.

Etere fenilbenzilico. Questo corpo fu preparato secondo Städel [1] depurandolo infine per agitazione con idrato sodico e distillazione a vapor d'acqua. Fondeva a 38°.

L'azione del cloruro di solforile, non molto viva a freddo, fu completata sul bagno maria. Dopo avere lavato al solito l'olio denso formatosi, lo disseccai e lo distillai alla pressione di 25^{mm}. Una gran parte passò fra 160-175°, decomponendosi parzialmente, e non si potè depurare per l'analisi. Lo decomposi quindi riscaldando a 150° con acido cloridrico fumante in tubo chiuso per 4 giorni, decantai l'acido dalla massa semisolida, ripresi con idrato potassico, eliminai con distillazione a vapor d'acqua il cloruro di benzile e misi infine in libertà il fenolo. Questo si depose solido, e dopo cristallizzazione dall'etere di petrolio fuse a 65°.

All'analisi:

Gr. 0,1676 di sostanza fornirono gr. 0,3642 di cloruro d'argento e gr. 0,0017 di argento metallico.

E su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_3OCl_3$
Cloro:	54,00	53,92

La sostanza è dunque triclorofenolo 2, 4, 6, e l'etere fenilbenzilico clorurato anch'esso un tricloroderivato.

Acido fenossiacetico. Quest'acido fondente a 96° si sciolse con leggero riscaldamento nel cloruro di solforile (1 mol.), svolgendo abbondantemente acido cloridrico ed anidride solforosa. Finita la reazione lavai parecchie volte con acqua fredda e cristallizzai da quella bollente. Gli aghi sottili così ottenuti furono analizzati:

I. gr. 0,2186 di sostanza disseccata nel vuoto diedero gr. 0,1474 di cloruro d'argento e gr. 0,0190 di argento.

[1] Annalen. 217, 44.

II. gr. 0,1912 consumarono cc. 10,15 di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento = gr. 0,03603 di cloro.

E su 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_8H_7O_3Cl$
	I.	II.	
Cloro:	19,48	18,83	19,03

L'acido p-clorofenossiacetico è in aghi incolori, prismatici, che fondono a 150-151°. La posizione del cloro venne dimostrata mediante la scissione del prodotto con HCl fumante in tubo chiuso a 150°. Ne ricavai un olio che passava col vapor d'acqua, ed alla distillazione bolliva fra 210-215°. In sale e neve si solidificò, fondendo poi a 35°. Trattasi quindi di *p*-clorofenolo. L'acido da me ottenuto, è identico per le sue proprietà a quello preparato da Michael [1] per l'azione del percloruro di fosforo sull'acido fenossiacetico, tranne una lievissima differenza (di 1°) nel punto di fusione.

Riunisco nel seguente quadro tutti i prodotti studiati; quelli finora non conosciuti sono segnati con asterisco.

[1] Americ. chem. journ **9**, 216.

Reagiscono con SO_2Cl_2	Prodotti ottenuti	Non reagiscono con SO_2Cl_2
Fenol	4-clorofenol	*O*-nitrofenol
O-Cresol	°5-clorocresol(2)	*P*-nitrofenol
M-cresol	°6-clorocresol(3)	Acido salicilico
Timol	6-cloro-1metil-4isopropilfenol(3)	» metilsalicilico
P-cresol	3-clorocresol(4)	» timotico
	3,5-diclorocresol(4)	» p-cumofenolcarbonico
P-isopropilfenol	°3-cloroisopropilfenol(4)	» metaossibenzoico
P-benzilfenol	°3-clorobenzilfenol(4)	» paraossibenzoico
P-bromofenol	4-clorofenol	» protocatechico
Pirocatechina	°4-cloropirocatechina	o-fenolsolfonato di etile
	°4,5-bicloropirocatechina	*p*-fenolsolfonato di etile
Resorcina	Monocloroeresorcina	Benzoato di fenile
	Dicloroeresorcina	Carbonato di fenile ed etile
Floroglncina	Triclorofloroglncina	Salicilato di fenile
Pirogallol	°Monocloropirogallolo	Trifosfato di fenile
	°Dicloropirogallol	°Benzoato di *p*-bromofenile
	Tricloropirogallol	» di o-cresile
Anisol	4-cloroanisol	» di *p*-cresile
Fenetol	4-clorofenetoi	» di timile
Et.metil.deil'o-cresol	°Et.metil.del 5-clorocresol(2)	Acetato dï *p*-isopropilfenile
» » del *p*-cresol	» » dei 3-clorocresol(4)	» di *p*-benzilfenile
» » del timol	° » » del 6-clorotimol	Monobenzoato di pirocatechina
Guajacol	°4-cloroguajacol	Benzoato di guajacol
	°4,5-dicloroguajacol	» di resorcina
	°Triclorognajacol	Acetato di resorcina
Veratrol	°4-cloroveratrol	» di floroglncina
	°4,5 dicloroveratrol	
Aldeide salicilica	Aldeide 5-clorosalicilica	
» *p*-ossibenzoica	» 3-cloro4-ossibenzoica	
Vanillina	°Monoclorovanillina.	
Ossido di fenile	Ossido di fenile clorurato	
Xantene	°Dicloroxantene	
Ossido fenilbenzilico	Ossido fenilbenzilico triclorurato	
Acido fenossiacetico	Ac.4-clorofenossiacetico	

Palermo. Istituto chimico dell'Università.

Di alcuni derivati dell'amminoazobenzina;

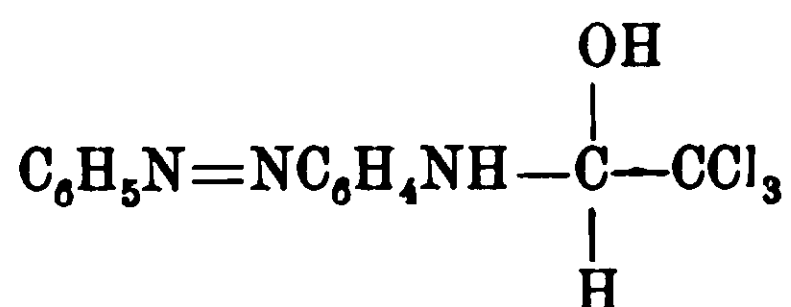
di MARIO BETTI.

(Giunta il 16 aprile 1898).

Cloralamminoazobenzina.

Come molte altre ammine che mentre danno prodotti di condensazione colle aldeidi, formano invece col cloral e col butilcloral dei prodotti di addizione con gruppo idrossilico, così anche l'amminoazobenziua dà un prodotto di addizione col cloral. Infatti pesi equimolecolari delle due sostanze a bagno maria con poco alcool dànno una massa bruna che ricristallizzata da un miscuglio di benzina e di etere di petrolio vien fuori in forma di polvere cristallina, rosso aranciata, mentre dalla ligroina sola cristallizza in brillanti pagliette color giallo canarino fondenti a 127°. Nell'etere di petrolio è assai poco solubile, ma si scioglie bene nella benzina ed è solubilissima nell'alcool e nell'etere.

L'analisi corrisponde al prodotto di addizione:

$$C_6H_5N{=}NC_6H_4NH{-}\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CCl_3$$

Gr. 0,1960 di sostanza hanno dato gr. 0,0763 di H_2O e gr. 0, 3545 di CO_2.

Gr. 0,4295 di sostanza hanno dato gr. 0,1549 di H_2O e gr. 0,7742 di CO_2.

	Calcolato per $C_{14}H_{12}Cl_3N_3O$	Trovato
C %	48,83	49,32-49,15
H %	3,48	4,32- 4,00

Colla soda caustica a caldo la sostanza diviene oleosa e forma delle goccioline rossastre che galleggiano e poi col raffreddamento

solidificano, coll'acido solforico freddo si scioglie, scaldando dà odore di cloral.

Azione dell'anidride acetica. Questa sostanza bollita a fuoco diretto con anidride acetica in eccesso si scioglie, aggiungendo al liquido dell'alcool acquoso si ha col raffreddamento un deposito di magnifici cristalli dorati di splendore sericeo. La sostanza ricristallizzata da un miscuglio a volumi eguali di acqua e alcool fonde a 144°. L'anidride acetica ha messo in libertà il cloral formando l'acetamminoazobenzina che non ho potuto trovare nella letteratura:

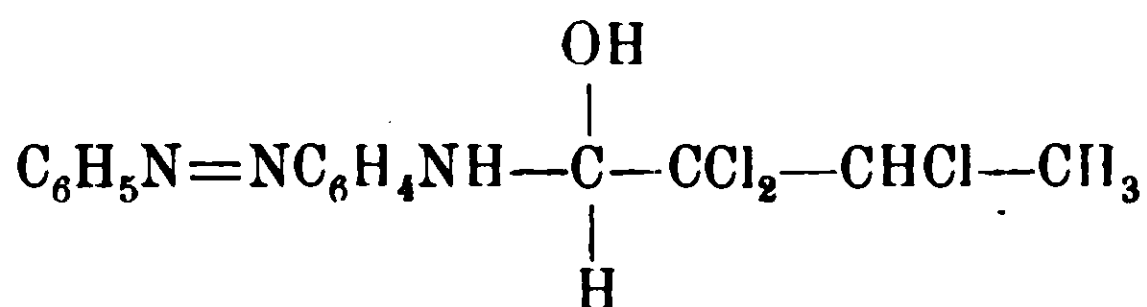
$$C_6H_5N{=}NC_6H_4NHC_2H_3O$$

Gr. 0,4538 di sostanza hanno dato gr. 0,2395 di H_2O e gr. 1,1586 di CO_2.

	Calcolato per $C_{14}H_{13}N_3O$	Trovato
C %	70,28	69,63
H %	5,44	5,86

Butilcloral-amminoazobenzina.

Analogamente al cloral anche il butilcloral dà un prodotto di addizione con amminoazobenzina. La sostanza preparata in modo simile a quella precedentemente descritta e ricristallizzata da un miscuglio di benzina e ligroina vien fuori colorata in giallo bruno: dall'etere di petrolio, nel quale è più solubile del corrispondente composto del cloral, vien fuori in scagliette di color giallo aranciato, ma il punto di fusione è sempre 96-97°. Colla soda caustica e coll'acido solforico si comporta analogamente al composto del cloral. Il prodotto è d'addizione:

$$C_6H_5N{=}NC_6H_4NH{-}\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CCl_2{-}CHCl{-}CH_3$$

Ho scritto la formula in questo modo perchè è quello più ge-

neralmente adottato, ma probabilmente le due forme nelle quali esistono alcuni di questi derivati del butilcloral (per es. le due butilcloral-acetamidi) dipendono dalla diversa distribuzione che possono avere gli atomi di cloro, al qual fatto si devono forse le piccole differenze delle due forme.

Analisi:

Gr. 0,4730 di sostanza hanno dato gr. 0,1993 di H_2O e gr. 0,9027 di CO_2.

	Calcolato per $C_{16}H_{16}Cl_3N_3O$	Trovato
C %	51,61	52,04
H %	4,30	4,68

Furilamminoazobenzina.

Ho potuto preparare anche il derivato del furfurol coll'amminoazobenzina, però si forma con eliminazione d'acqua ed è quindi un prodotto di condensazione come quelli che formano sempre le aldeidi non clorurate. La sostanza ottenuta scaldando a lungo a bagno maria amminoazobenzina e furfurol con un po' di alcool è rossa bruna e ricristallizzata dall'alcool bollente si mostra in grossi aghi rosso granato che fondono a 129-130°.

$$C_6H_5N{=}NC_6H_4N{=}CH \, . \, C_4H_3O$$

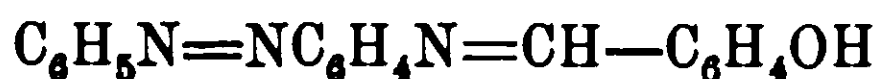
Gr. 0,3894 di sostanza hanno dato gr. 0,1840 di H_2O e gr. 1,0607 di CO_2

	Calcolato per $C_{17}H_{13}N_3O$	Trovato
C %	74,18	74,28
H %	4,72	5,25

Saliciliden-amminoazobenzina.

L'amminoazobenzina anche colle aldeidi aromatiche forma dei prodotti di condensazione con eliminazione d'acqua analogamente a quello che fanno le altre ammine con tali aldeidi. La sostanza ottenuta in modo analogo a quelli delle preparazioni precedenti,

purificata cristallizzandola dall' alcool bollente si presenta in scagliette brillanti rosso mattone che fondono a 155°.

$$C_6H_5N{=}NC_6H_4N{=}CH{-}C_6H_4OH$$

Gr. 0,3442 di sostanza hanno dato gr. 0,1742 di H_2O e gr. 0,9585 di CO_2.

	Calcolato per $C_{19}H_{15}N_3O$	Trovato
C %	75,74	75,94
H %	5,00	5,62

Formilamminoazobenzina.

La preparazione è stata eseguita scaldando un miscuglio di etere formico e di amminoazobenzina a bagno maria con refrigerante a ricadere. La sostanza giallo bruna ricristallizzata da un miscuglio di acqua e alcool fonde a 162° e si è formata con eliminazione di alcool.

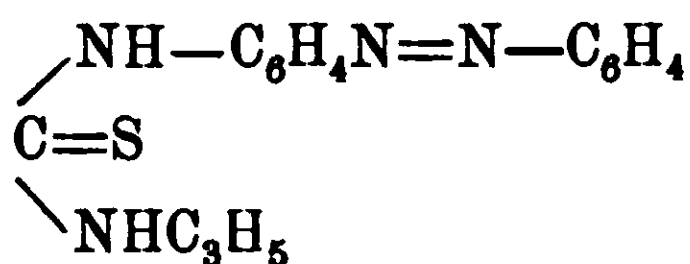
$$C_6H_5N{=}NC_6H_4 . NHCHO$$

Gr. 0,3450 di sost. hanno dato gr. 0,1675 di H_2O e gr. 0,8787 di CO_2.

	Calcolato per $C_{13}H_{11}N_3O$	Trovato
C %	69,37	69,46
H %	4,88	5,39

Allilamminoazobenzin-solfurea.

Si ottiene in modo analogo a quelli doscritti precedentemente, facendo agire l'amminoazobenzina coll'essenza di senape allilica. Il prodotto che si ottiene è una solfurea formatasi per addizione e cristallizza dall'alcool bollente in aghi gialli fondenti a 133-134°. È analogo a quelli che sono già stati ottenuti dall'essenza di senape allilica con ammoniaca, nel qual caso si forma alliltiourea ecc.

$$\mathrm{C}\begin{cases}\diagup \mathrm{NH-C_6H_4N{=}N-C_6H_4} \\ \mathrm{{=}S} \\ \diagdown \mathrm{NHC_3H_5}\end{cases}$$

Gr. 0,3388 di sostanza hanno dato gr. 0,1780 di H_2O e gr. 0,8112 di CO_2.

	Calcolato per $C_{16}H_{16}N_4S$	Trovato
C %	64,90	65,29
H %	5,40	5,83

Come risulta dai composti esaminati, l'amminoazobenzina per quanto di natura alquanto complessa si comporta in modo analogo alle altre ammine.

Pisa. Laboratorio del prof. R. Schiff. Marzo 1898.

Sulla decomposizione idrolitica del nitrato di bismuto;

nota di U. ANTONY e G. GIGLI.

(*Giunta il 24 gennaro 1898*)

I sali basici di bismuto ohe si ottengono dal nitrato per azione di acqua, hanno composizione differente a seconda delle varie condizioni nelle quali sono ottenuti e specialmente di temperatura e di quantità di acido nitrico presente; e molti chimici hanno rivolto su di essi la loro attenzione studiandoli per quanto ha riguardo alla loro composizione, al modo di loro ottenimento, all'azione che l'acqua esercita su di essi, ecc. Ma tutti questi prodotti non sono da riferirsi ad una decomposizione idrolitica; come osserva Mendeleieff (Grundlagen der Chemie, 1890, pag. 869) " l'acqua agisce " sul nitrato di bismuto come un alcali, inquantochè le proprietà " basiche dell'ossido di bismuto sono così deboli, che l'acqua stessa, " le cui proprietà alcaline sono così poco accentuate, può togliere " dal sale una parte dell'acido ". Noi, nel presente studio, abbiamo voluto riconoscere se l'acqua agendo sul nitrato bismutico, determina solo queste reazioni dovute alle sue proprietà basiche, oppure

se è capace di agirvi anche idroliticamente quando intervenga con massa sufficiente. A tale scopo abbiamo provveduto dalla Fabbrica Kahlbaum del nitrato di bismuto che all'analisi si rivelò chimicamente puro e, determinatavi la quantità respettiva di bismuto e del residuo nitrico, trovammo essere nel preciso rapporto corrispondente alla formula $Bi(NO^3)^3$.

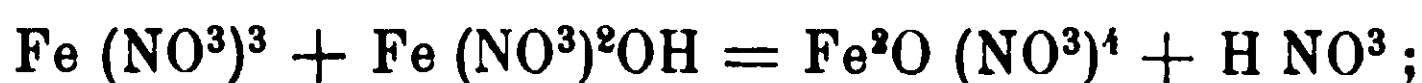
Ponemmo questo nitrato in contatto di diverse quantità di acqua alla temperatura ambiente (circa 15°) sottoponendo ad una viva agitazione per qualche tempo.

Con quantità anche forti di acqua si ebbe sempre formazione di una sostanza insolubile, fino a che raggiunta una diluizione corrispondente a 1 parte di nitrato di bismuto anidro in 2500 di acqua, si ebbe dopo pochi minuti scomparsa del precipitato dapprima formatosi, il quale disciogliendosi nell'acqua costituì una soluzione perfettamente limpida che lasciata a sè anche per molto tempo non si alterò più in nessun modo e sottoposta alla dialisi lasciò lentamente, ma completamente passare tutto il sale di bismuto attraverso alla membrana. Se si sottopongono alla dialisi liquidi di una diluizione di 1 a 1000 e oltre si ha solo parziale passaggio di sale bismutico e dopo breve tempo anche deposito sulla membrana di una sostanza bianca insolubile; e da liquidi di una diluizione di 1 a 3000, lasciati a sè, comincia ad aversi, dopo soli 5 giorni, una deposizione bianca fioccosa la quale va, relativamente, a mano a mano aumentando con la diluizione, fino a che per un liquido contenente circa 1 p. di nitrato per 50000 di acqua si ha un precipitato che non dà più reazione alcuna di nitrati, mentre il liquido da esso separato non contiene più sale di bismuto.

Questi diversi resultati, dipendenti dalla quantità di acqua presente, ci dimostrano che non siamo in presenza di una decomposizione in cui l'acqua intervenga per le sue proprietà leggermente basiche, sibbene di una vera e propria decomposizione idrolitica.

In un precedente studio sulla decomposizione idrolitica dei sali ferrici, (v. Gazz. Chim. a. 1895 e 1896) potemmo seguire l'azione dell'acqua in tutte le sue manifestazioni e dimostrare come l'idrolisi pel cloruro e pel solfato ferrico proceda con tutta regolarità, venendosi a sostituire successivamente tutti e tre i residui alogenici con idrossili, e potemmo altresì misurare con molta approssimazione le quantità di acqua necessarie e sufficienti a determinare

queste 3 successive fasi dell'idrolisi: i resultati da noi ottenuti trovarono, poi, piena corrispondenza con quelli avuti da Goodwin (Z. physik. chem. 21, I, 15) il quale pure studiò la decomposizione idrolitica del cloruro ferrico per mezzo delle conducibilità elettriche di soluzioni variamente diluite. Per quanto ha riguardo al nitrato ferrico, invece, potemmo riconoscere che, per esso, la decomposizione idrolitica viene dapprima disturbata dalla formazione di un sale basico, molto probabilmente derivato dalla reazione che si stabilisce fra il nitrato ferrico non ancor decomposto e il primo prodotto dell'idrolisi:

$$Fe\,(NO^3)^3 + Fe\,(NO^3)^2OH = Fe^2O\,(NO^3)^4 + H\,NO^3\,;$$

sale basico che per ulteriore azione di acqua subisce poi l'idrolisi che procede regolarmente.

Non esitiamo a ritenere che la formazione dei vari nitrati basici del bismuto deriva da una causa analoga. Anche qui, l'acqua agirà sul nitrato di bismuto idroliticamente a determinare la formazione del nitrato monoidrossilato $Bi\,(NO^3)^2.OH$, il quale poi reagirà a sua volta sul nitrato non decomposto a dare composti basici della cui formazione ci fa accorti la loro insolubilità, come la colorazione che assume una soluzione anche concentrata di nitrato ferrico c'indicò la formazione del sale basico dianzi citato. Evidentemente però queste reazioni secondarie avverranno in vario senso a seconda delle diverse condizioni di temperatura, del modo con cui si opera, della presenza di maggiore o minore quantità di acido nitrico libero; con che si spiega la varia composizione dei *magisteri* noti, tanto più se il prodotto insolubile è sottoposto a lavaggi con acqua a temperature diverse.

Quando il nitrato di bismuto si trova in presenza di quantità rilevanti di acqua, come già riconoscemmo pel nitrato ferrico, i vari nitrati basici insolubili, dapprima formatisi, risentono l'azione dell'acqua che vi agisce ora idroliticamente conducendo come sua prima manifestazione, alla formazione di prodotti solubili. Come già pel nitrato ferrico, l'essere affatto *incolori* i liquidi in cui un terzo o i due terzi del sale erano idroliticamente dissociati (contrariamente a ciò che in generale si verifica per i sali basici che assumono colore analogo a quello degli ossidi o degli idrati cor-

rispondenti), ci condusse a ritenere che i nitrati mono-e ib-idrossilato del ferro fossero a considerarsi anzi che sali basici, derivati metallici degli idrati superiori dell'azoto : così la solubilità del nitrato di bismuto in forti quantità di acqua, ci conduce a ritenere che anche i prodotti della parziale decomposizione idrolitica, non siano a considerarsi come sali basici Bi $(NO^3)^2$. OH e Bi (NO^3) $(OH)^2$ de' quali non sapremmo spiegarci la solubilità, ma piuttosto come derivati degli acidi di -nitrico $(H^4N^2O^7)$ e orto-nitrico (H^5NO^5) come già, per considerazioni teoriche, ammisero Mendélejeff, Remsen ed altri ancora.

In presenza di quantità ancor più rilevanti di acqua si ha deposizione d'idrato bismutico, come già abbiamo detto; e quando la diluizione è di 1 p. del sale in circa 50000 p. di acqua, l' idrato formatosi corrisponde alla totalità del sale disciolto, vale a dire, l'ultima fase della dissociazione è completa.

Per i sali ferrici potemmo con facilità, mercè il metodo colorimetrico di dosamento da noi adottato, seguire la idrolisi nella sua evoluzione e determinare le condizioni di diluizione per le quali hanno luogo le diverse fasi della decomposizione : pel nitrato bismutico, questo studio presenta difficoltà maggiori che speriamo poter vincere.

Quello intanto che abbiamo potuto stabilire con ripetute esperiense, si è la condizione di diluizione per la quale il nitrato di bismuto ha subito completamente la scomposizione idrolitica, che è di 1 p. del sale anidro in 50000 di acqua; pel nitrato ferrico trovammo invece 1 in 80000, sempre alla temperatura di 15-18^0. Calcolando ora, in base a questi numeri, la quantità di acqua necessaria alla completa idrolisi della molecola di nitrato bismutico e di nitrato ferrico, abbiamo :

per 1 mol. di nitrato bismutico (392,1) = 19605000
„ 1 „ „ „ ferrico (241,0) = 19280000

i quali numeri stanno fra di loro : : 1 : 0,98, vale a dire che a compiere la decomposizione idrolitica rispetto ad una molecola, sia di nitrato ferrico, sia di nitrato bismutico, occorre sensibilmente la medesima quantità di acqua, ciò che è in armonia col fatto che

l'energia di un acido rispetto alle varie basi è indipendente dalla natura della base.

Dal Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Pisa.

Sulle soluzioni solide di benzolo in fenolo;

nota di GIUSEPPE BRUNI.

In seguito alla numerosa serie di esperienze eseguite da釜aternò [1] sul comportamento crioscopico dei fenoli in benzolo, Garelli [2] ed Anwers [3] indipendentemente l'uno dall'altro osservarono che l' anomalia del comportamento crioscopico del fenolo in soluzione benzolica era assai più spiccata di quella presentata dagli altri fenoli nello stesso solvente, e di quella presentata dal fenolo stesso negli altri idrocarburi. Per spiegare questo fatto Garelli emise l'ipotesi che alla solita causa dell' anomalia presentata dai corpi ossidrilati sugli idrocarburi se ne sommasse un'altra; e che questa dovesse ricercarsi nella formazione di soluzione solida fra solvente e sostanza disciolta causata dall'analogia della loro costituzione. Per confermare questa ipotesi Garelli [4] cercò di dimostrare sperimentalmente la formazione della soluzione solida, e vi riuscì infatti completamente in questo come in altri casi analoghi.

Oltre a ciò dall' epoca del lavoro di Garelli sono sopraggiunti nuovi elementi sia teorici, sia sperimentali che portano nuova luce su quest'ordine di fenomeni.

Uno di questi di natura sperimentale ci è fornito da Paternò ed Ampola i quali con una ricca serie di esperienze [5] ci mostrano che il punto crioidratico delle miscele di fenolo e benzolo si trova

(1) Gazz. chim. 1889, 648.
(2) Gazz. chim. 1898, II, 868; 1895, II, 179.
(3) Zeitschr. f. Phys. Chem., XII, 709.
(4) Gazz. chim. 1896, II, 107.
(5) Gazz. chim. 1897, I, 488.

alla temperatura di -5°,275, ed alla concentrazione di 40,87 di fenolo su 100 di miscela; cioè a temperatura assai più bassa ed a concentrazione enormemente più elevata di quelle alle quali Garelli sperimentava. Ciò elimina il sospetto che in questo caso i minori abbassamenti trovati in confronto dei teorici possano esser dovuti alla sovrapposizione fra i fenomeni di congelamento e di solubilità fra le due sostanze.

Un nuovo elemento di indole teorica ci è posto da Beckmann (1). Egli fece rilevare l'identità dei fenomeni che avvengono quando si separa dalla soluzione assieme al solvente la sostanza disciolta, sia che questa avvenga allo stato di vapore nelle esperienze ebullioscopiche, sia che abbia luogo allo stato solido nelle esperienze crioscopiche; propose quindi di estendere la formola dedotta da lui e da Stock (2) in base ai principi della termodinamica per correggere i pesi molecolari ottenuti col metodo ebullioscopico con sostanze volatili. Tale formola può essere ridotta alla seguente forma semplicissima: $m_c = m\,(1 - a)$, dove m_c è il peso molecolare corretto, m quello calcolato colla formola ordinaria, ed a il coefficiente di distribuzione della sostanza disciolta fra le due fasi. Io ho applicato questa formola per correggere i pesi molecolari ottenuti pel fenolo in soluzione benzolica da Beckmann, deducendo per interpolazione il coefficiente a corrispondente ad ogni concentrazione dai valori trovati sperimentalmente da Garelli. La tabella seguente ci mostra questi risultati confrontati coi valori trovati pel fenolo in p.xilene da Paternò (3) e con quelli trovati in benzolo col metodo ebullioscopico da Baroni (4).

(1) Zeitschr. f. Phys. Ch., XXII, 612.
(2) Zeitschr. f. Phys. Ch., XVII, 110
(3) Gazz. chim. 1894, II, 204.
(4) Gazz. chim. 1893, II, 288.

Fenolo in benzolo					Fenolo in p.xilene	
per via crioscopica (k=49)			per via ebullioscopica			
Concentrazione	Peso molecolare non corretto	Peso molecolare corretto	Concentrazione	Peso molecolare	Concentrazione	Peso molecolare
1,199	153	100	1,437	107,7	1,251	97,9
2,481	161	109	2.554	109,7	2,765	106,7
3,970	168	118	4.709	112,3	4,874	120,1
7,930	188	148			6,813	129,4
					9,759	146,7

Come si vede introducendo la correzione i pesi molecolari nei quali sussiste ancora l'anomalia, dovuta alla associazione delle molecole si presentano per valori numerici assoluti, e per andamento assolutamente concordanti con quelli avuti in p.xilene, ed in benzolo per via ebullioscopica, nei quali questa sola anomalia è possibile. Questo fatto che poteva prevedersi in base all'ipotesi di Garelli ne costituisce una nuova e brillante riconferma.

Nelle sue determinazioni sulle soluzioni solide di fenolo in benzolo, Garelli mise in luce questo fatto: che il coefficiente di distribuzione del fenolo fra le due fasi liquida e solida va decrescendo col crescere delle concentrazioni. Egli emise l'ipotesi che una delle cause di tale fenomeno dovesse ricercarsi nella diversa temperatura a cui congelano le diverse miscele.

Bodländer ([1]), non ammettendo l'ipotesi di Garelli, dà questa spiegazione dei fatti: il fenolo è contenuto nella soluzione solida in molecole semplici; nella soluzione liquida, in parte in molecole semplici, in parte in molecole doppie. Se si ammette che il fenolo abbia nella soluzione liquida un peso molecolare 1,6 molte maggiore del teorico allora (secondo Bodländer) non si deve più cal-

([1]) Zeitschr. f. Phys Ch., XXI, 380.

colare come coefficiente di distribuzione $\frac{C_s}{C_f}$, ma bensì $\frac{C_s^{1,6}}{C_f}$ dove C_s e C_f sono rispettivamente le concentrazioni del fenolo nelle due fasi solida, e liquida. Infatti tale rapporto $\frac{C_s^{1,6}}{C_f}$ resta pressochè costante. Ora le premesse di Bodländer riguardanti lo stato del fenolo nelle due fasi sono ammissibili, ed assai probabili; ma l'applicazione ad esse del calcolo contiene un gravissimo errore che importa di rilevare. Nel calcolo di Bodlànder si tien conto del numero totale di unità molecolari di fenolo contenute nella miscela liquida; ora ciò non è lecito, perchè di queste unità molecolari vi sono due sorta: molecole semplici, e molecole polimerizzate, e quando una sostanza non si trovi in uno stato molecolare unico, il calcolo del coefficiente di distribuzione deve esser effettuato indipendentemente per ogni sorta di unità molecolari (1). Se si ammette come fa Bodländer, e come è probabilissimo che le sole molecole semplici del fenolo abbiano tendenza a cristallizzare assieme al benzolo, e che quindi il fenolo si trovi nella soluzione solida allo stato monomolecolare, solo la concentrazione delle molecole semplici nella soluzione liquida dovrà entrare nel calcolo del coefficiente di ripartizione; e chiamando tale concentrazione $C_{f'}$, avremo per α il valore reale $\frac{C_s}{C_{f'}}$ invece di $\frac{C_s}{C_f}$. Da questo risulta una spiegazione chiarissima del fenomeno della diminuzione apparente di tale coefficiente. Infatti col crescere della coucentrazione la proporzione delle molecole polimerizzate è sempre maggiore; il valore $C_{f'}$ diminuisce sempre più in confronto del valore C_f; quindi mentre il rapporto $\frac{C_s}{C_{f'}}$ dovrebbe restare costante, $\frac{C_s}{C_f}$ valore apparente di α va sempre diminuendo.

Ed ora interessante il dimostrare se anche nelle soluzioni di benzolo in fenolo, abbia luogo formazione di soluzione solida.

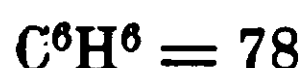
Nelle numerose serie di determinazioni crioscopiche, eseguite da

(1) Nerust. Theoretische Chemie, 391.

tanti autori, non venne finora sperimentato il comportamento degli idrocarburi aromatici sciolti nei fenoli corrispondenti.

Appariva prevedibile che si verificasse anche in questo caso l'anomalia che si presenta nel caso inverso. Gli idrocarburi nei fenoli non corrispondenti hanno comportamento normale, come risulta principalmente dai lavori di Eykman (1) e di Paternò (2).

Io pensai quindi di studiare il comportamento del benzolo sciolto in fenolo, sia determinando i pesi molecolari, sia dimostrando sperimentalmente, la formazione di soluzione solida. Il fenolo usato venne purificato per distillazione e fondeva a 40°,55. Il benzolo usato venne ottenuto da quello già purissimo che si usa come solvente in crioscopia, distillandolo nuovamente sul sodio. I risultati di tre serie di determinazioni crioscopiche, che vennero eseguite in corrente di anidride carbonica secca, sono i seguenti:

$$C^6H^6 = 78$$

Concentrazione	Abbassamenti termometrici	Pesi molecolari (k=76)
0,1963	0°,16	87,7
0,3596	0°,31,25	87,4
0,5708	0°,50	86,8
0,5917	0°,53,5	86,0
0,8123	0°,71,5	86,3
1,0325	0°,90,5	86,7
1,7573	1°,53	87,3
2,2444	1°,91,5	89,0
4,0837	3°,40	91,3

I valori ottenuti sono tutti superiori di almeno 8 unità al teorico. Inoltre si osserva col crescere delle concentrazioni, dapprima una diminuzione, poi un accrescimento dei pesi molecolari trovati, andamento che è caratteristico nei casi delle anomalie per formazione di soluzione solida. L'anomalia è lieve; ma essa venne confermata in modo sicuro dalle misure quantitative. Per queste si presentava qualche difficoltà sperimentale, per l'impossibilità di

(1) Zeitschr. f. Phys. Chem. IX, 501.
(2) Gazz. chim. 1896, II, 863.

dosare direttamente il benzolo. Io seguii il metodo seguente: Scelsi come sostanza normale il benzile, verificando prima che esso avesse comportamento normale sciolto in fenolo.

$$C^{14}H^{10}O^{2} = 210$$

Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	Pesi molecolari (k=76)
1,0138	0°,38	203
3,0709	1°,14	205

Il comportamento del benzile verso il benzolo venne già chiarito normale da Garelli (loco citato). Dopo separata la massa cristallina, la pesavo in vasetto a tappo smerigliato, quindi l'agitavo nel medesimo con un leggero eccesso di soluzione concentratissima di KOH, diluivo, filtravo su filtro seccato nel vuoto su H^2SO^4 e tarato, e portavo il filtrato ad un volume noto. Su diverse porzioni di questa soluzione veniva dosato il fenolo col metodo indicato da Küster [1]. I risultati avuti dalle diverse porzioni concordavano sempre completamente.

Il filtro su cui era stato raccolto il benzile veniva seccato nel vuoto su H^2SO^4 e paraffina e ripesato. Dalle qualità trovate di fenolo e di benzile, deducevo per differenza il benzolo esistente nella massa cristallina. Da tale determinazione indiretta deriva naturalmente un'esattezza minore di quella che si può avere misurando direttamente la sostanza disciolta.

Ciò fa sì che mentre si può concludere in modo sicuro per la formazione di soluzione solida, non si può servirsi di questo caso per trarre conclusioni intorno all'andamento delle concentrazioni di queste soluzioni solide, e dei coefficienti di ripartizione.

Le cinque esperienze da me eseguite diedero i seguenti risultati:

(1) Berichte XVII, 828.

Esperienza	Miscela liquida			Massa cristallina		
	fenolo gr.	benzolo gr.	benzile gr.	peso totale gr.	fenolo gr.	benzile gr.
I	39,48	0,2132	0,2070	7,7526	7,6974	0,0247
II	18,70	0,2630	0,2214	4,4586	4,3814	0,0328
III	14,95	0,5230	0,3262	3,6456	3,5311	0,0378
IV	15,40	0,8090	0,5410	2,2986	2,1756	0,0437
V	15,30	1,2272	0,8456	2,6611	2,4154	0,0940

Da questi risultati analitici venne calcolata la composizione della miscela liquida dopo la separazione dei cristalli, dell'acqua madre, e della soluzione solida. Questo calcolo veniva da me eseguito nel modo seguente: Conoscendo dai risultati analitici la composizione della massa cristallina separata, ottenevo per sottrazione la composizione della miscela liquida dopo la separazione. Quindi (poichè l'acqua madre aderente ai cristalli ha la stessa composizione di questa miscela liquida finale), dalla quantità di benzile presente nella massa cristallina deducevo le quantità corrispondenti di fenolo e di benzolo che devono ascriversi all'acqua madre; e da queste per differenza le quantità di queste due sostanze formanti la soluzione solida. Le concentrazioni delle soluzioni sia solide, sia liquide erano riferite a 100 parti di miscela. Fin qui il metodo di calcolo da me usato, non è diverso da quello indicato da Bodländer (loco citato). Nella determinazione del coefficiente di ripartizione mi pare però più corretto il dividere la concentrazione della soluzione solida per la media delle concentrazioni della soluzione liquida prima e dopo la separazione dei cristalli, anzichè per la concentrazione della soluzione finale come fa Bodländer. Ciò non ha grande influenza nel caso presente in cui, come si disse, la sensibilità del metodo non è tale da trarre conclusioni sull'anda-

mento di tale valore, ma può averne molta, quando si disponga di metodi più perfetti.

Applicando questo metodo di calcolo ai dati analitici suesposti, si vede che in ogni esperienza si trova presente una quantità di benzolo superiore a quella corrispondente alla composizione dell'acqua madre. Tali differenze sono sempre assai superiori alle somme dei possibili errori d'analisi pel fenolo e pel benzile, e devono quindi essere ascritte a formazione di soluzione solida. Dalla tabella seguente risulta la composizione della miscela liquida prima e dopo la separazione: quella dell'acqua madre, e quella della soluzione solida.

Esperienza	Miscela liquida iniziale			Miscela liquida finale			Acqua madre			Soluzione solida	
	fenolo gr.	benzolo gr.	benzile gr.	fenolo gr.	benzolo gr.	benzile gr.	fenolo gr.	benzolo gr.	benzile gr.	fenolo gr.	benzolo gr.
I	39,48	0,2132	0,2070	31,78	0,1827	0,1823	4,3554	0,0248	0,0247	3,3420	0,0057
II	18,70	0,2630	0,2214	14,32	0,2186	0,1886	2,5452	0,0380	0,0328	1,8382	0,0064
III	14,95	0,5230	0,3262	11,42	0,4463	0,2884	1,5931	0,0585	0,0378	1,9380	0,0182
IV	15,40	0,8090	0,5410	13,22	0,7297	0,4973	1,2715	0,0641	0,0437	0,9041	0,0152
V	15,30	1,2272	0,8476	12,88	1,0760	0,7516	1,6109	0,1346	0,0940	0,8045	0,0171

In base a questi valori numerici vennero calcolate le concentrazioni iniziale (C_o), finale (C_1), e media (C_m) del benzolo nella miscela liquida, quella nella soluzione solida (C_s) ed il valore $\alpha = \frac{C_s}{C_m}$ cioè il coefficiente di ripartizione.

Esperienza	Concentrazione della soluzione liquida			Concentrazione della soluzione solida	Coefficiente di ripartizione
	iniziale (C_o)	finale (C_1)	media (C_m)	(C_s)	$\alpha = \frac{C_s}{C_m}$
I	0,534	0,568	0,551	0,1703	0,31
II	1,37	1,49	1,43	0,3469	0,24
III	3,31	3,67	3,49	0,9302	0,27
IV	4,83	5,04	4,94	1,6534	0,33
V	7.06	7,32	7,32	2,1255	0,29

I valori trovati per α seno notevolmente superiori a quelli che corrisponderebbero secondo la succitata formola di Beckmann alla misura dell'anomalia data dalle determinazioni di peso molecolaro. Ciò può essere agevolmente spiegato da quanto si disse più sopra sulla sensibilità del metodo, riflettendo sopratutto che siccome il benzolo veniva determinato per differenza, si sarà sempre avuto per esso un certo errore in più, e quindi si avranno sempre per C_s e per α dei valori notevolmente superiori ai reali.

Riassumendo dalle presenti ricerche, e da quelle precedenti da Garelli risulta che benzolo e fenolo sono reciprocamente solubili allo stato solido.

Bologna. Laboratorio di chimica generale della R. Università. Luglio 1897.

II. Sulle soluzioni solide di piridina e piperidina in benzolo;

nota di GIUSEPPE BRUNI.

L'anomalia presentata nel comportamento crioscopico dalla piridina e dalla piperidina sciolte in benzolo venne posta in rilievo, come tante altre, dalle esperienze di Paternò [1].

Il verificare sperimentalmente che in tal caso ha luogo formazione di soluzione solida era specialmente interessante, perchè tal ordine di anomalie può riuscire di grande giovamento nello studiare la costituzione di molti composti organici, e specialmente degli alcaloidi.

Infatti Garelli [2] basandosi sul comportamento normale della nicotina sciolta in difenile, potè escludere che questo alcoloide fosse un dipiridile idrogenato; ciò che per via chimica era già stato provato da Pinner. Più tardi Garelli [3] avendo trovato che la tropanina e la granatanina sciolte in naftalina hanno comportamento anormale, portò una conferma alle formolo proposte per questi composti rispettivamente da Merling e da Ciamician e Silber.

Io mi proposi perciò di constatare la formazione di soluzione solida nel congelamento delle soluzioni benzoliche di piridina e piperidina, usando il metodo di Van Bijlert colle modificazioni già introdotte da Garelli.

Prima di passare alle determinazioni quantitative, credetti opportuno di ripetere le determinazioni di peso molecolare. Ciò per due ragioni. Anzitutto perchè le due serie di osservazioni essendo eseguite sullo stesso prodotto fossero più completamente confrontabili; poi perchè, per la piridina, mancano nel lavoro di Paternò determinazioni alle concentrazioni bassissime, le quali non presentavano allora uno speciale interesse, e per me invece erano le più importanti, per verificare se in esse si presentasse l'andamento ca-

(1) Gazz. chim. 1889, 663-664.
(2) Gazz. chim. 1898, II, 865.
(3) Gazz. chim. 1897, I, 384.

ratteristico di questa classe di anomalie; cioè un decrescimento e quindi un accrescimento nel peso molecolare trovato.

La piridina proveniente dalla casa E. Merck venne a lungo e ripetutamente bollita a ricadere su potassa fusa di recente, e quindi ripetutamente frazionata. La porzione usata in queste ricerche bolliva in modo affatto costante alla temperatura di 114°,5 (a 755^{mm} di pressione). La distillazione venne eseguita in corrente d'idrogeno secco.

La piperidina proveniente pure dalla casa E. Merck venne purificata collo stesso metodo, ma apportandovi cure anche maggiori a causa della estrema facilità colla quale questo composto assorbe l'umidità, e sopratutto l'anidride carbonica dell'atmosfera. Dopo ripetute distillazioni frazionate, eseguite pure in corrente d'idrogeno secco, venne raccolta una porzione che bolliva in modo costante a 104°,5 (a 749^{mm} di pressione).

Per introdurre questi composti nell'apparecchio di Beckmann mi attenni al metodo usato pel primo da Garelli colla tropanina e colla granatanina, cioè di introdurlo in palline di vetro tarate. Questo metodo è utilissimo per sostanze che come la piperidina assorbono con tanta rapidità l'anidride carbonica dell'atmosfera, e si può anzi dire che solo così operando si possono avere valori veramente esatti, specialmente alle piccole concentrazioni. Si ha poi anche il vantaggio, disponendo di parecchie palline, di poter giungere sicuramente alle concentrazioni desiderate.

Anche le determinazioni crioscopiche vennero eseguite in corrente di idrogeno secco.

Ecco i risultati ottenuti:

Piridina: $C_5H_5N = 79$

Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	Pesi molecolari	
		K = 49	K = 58
0.2791	0°,15,5	88,2	95,4
0,3435	0°,19,5	86,3	93,5
0,5062	0°,29	85,5	92,5
0,8739	0°,50,5	84,8	91,9
1,0228	0°,59	84,9	91,9
1,2553	0°,72	85,5	92,1

1,6365	0°,93,5	85,8	92,9
2,0004	1°,12	87,5	94,7
2,6758	1°,49	88,0	95,2
3,1558	1°,73	89,4	96,7
4,4812	2°,43	90,4	97,7
6,4702	3°,45,5	91,8	99,3

Piperidina: $C_5H_{11}N = 85$

		Pesi molecolari	
Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	K = 49	K = 53
0,2457	0°,13,25	90,9	98,3
0,5092	0°,28,5	87,6	94,7
0,7248	0°,40,75	87,1	94,5
1,2123	0°,69,5	85,4	92,4
2,9426	1°,67,75	86,0	93,0
3,7647	2°,14	86,2	93,2
4,6232	2°,60	87,1	94,3
6,9525	3°,82	89,2	96,4

I numeri ottenuti da me per la piridina sono perfettamente concordanti con quelli trovati da释Paternò; solamente, come avevo preveduto, si osserva alle basse concentrazioni il decrescimento, e quindi l'accrescimento del peso molecolare trovato. Per la piperidina, se anche i numeri ottenuti da me sono alquanto più bassi di quelli avuti da Paternò, l'andamento è però completamente identico.

Dai dati suesposti risulta chiaramente che, quantunque l'anomalia non sia, se si vuole, molto forte, è tuttavia spiccata, e sopratutto l'andamento dei valori ottenuti presenta la caratteristica più sicura di questo ordine di anomalie. Del resto la misura dell'anomalia risultante dai pesi molecolari va — come si vedrà più innanzi — perfettamente d'accordo con quella ottenuta dalle determinazioni quantitative.

Per procedere alle determinazioni quantitative era ora necessario trovare un mezzo pronto ed abbastanza sensibile per dosare la piridina e la piperidina. Per la piridina però incontrai gravi osta-

coli. La difficoltà di dosare questa base venne notata da parecchi autori; varii metodi vennero indicati a tal uopo, ma tutti con scopo industriale, nessuno dei quali raggiunge la precisione necessaria nelle presenti ricerche. Nemmeno impiegando un numero eccessivo di ccm. di soluzione di acido solforico $\frac{N}{50}$ e rititolando con una soluzione empirica di piridina (indicatore: metilorange), si ottennero risultati soddisfacenti. Dovetti rinunciare ad eseguire le determinazioni quantitative nel caso della piridina e limitarmi alla piperidina, la quale si presta assai bene ad esser dosata alcalimetricamente.

Come sostanza normale impiegai il benzile. Verificai anzitutto che la piperidina in soluzioni benzoliche di benzile dia all'incirca lo stesso abbassamento del punto di congelamento che causa da sola.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Pesi molecolari K = 49	K = 53
	Benzile: $C_{14}H_{10}O_2 = 210$		
0,9094	0°,21,5	207,3	—
	Piperidina: $C_5H_{11}N = 85$		
0,7700	0°,41,5	90,9	98,3

Nell'eseguire le determinazioni quantitative procedevo così: Facevo fondere colla mano la massa cristallina separata e la raccoglievo in un vasetto a tappo smerigliato tarato in precedenza. Dopo ripesato il vasetto ne versavo il contenuto in un imbuto a separazione (a collo largo ed a tubo d'effusso corto) in cui erano stati preventivamente introdotti un numero tale di ccm. di H_2SO_4 $\frac{N}{50}$ che fosse alquanto superiore alla quantità di piperidina presunta nella miscela. Lavavo il vasetto con etere e sbattevo ripetutamente l'imbuto a separazione. Poi raccoglievo il tutto in una capsula lavando l'imbuto prima con etere e poi con acqua. Seal-

davo dolcemente a bagno maria, e quando il benzolo e l' etere erano evaporati, filtravo su filtro seccato nel vuoto su acido solforico e tarato. Nel filtrato determinavo l'acido solforico rimasto in eccesso con una soluzione di $Ba(OH)_2 \frac{N}{50}$ usando come indicatore la fenolftaleina, e deducevo così la quantità di piperidina presente nella miscela. Il benzile raccolto sul filtro veniva seccato nel vuoto su acido solforico e pedato.

Mi assicurai della precisione del metodo colle seguenti determinazioni preliminari.

Esperienza	Piperidina			Benzile		
	impiegata gr.	trovata gr.	trovata per cento	impiegato gr.	trovato gr.	trovato per cento
I.	0,1469	0,1467	99,86	0,0894	0,0885	98,99
II.	0,1662	0,1661	99,94	0,0867	0,0851	98,16
III.	0,1931	0,1929	99,86	0,0947	0,0939	96,16

Io eseguii otto esperienze in quattro delle quali mi spinsi a concentrazioni più basse di quelle cui era giunto Garelli per le soluzioni di fenolo in benzolo. Per una di esse anzi arrivai al 0,5 per cento. Ciò perchè mi premeva di vedere se a queste basse concentrazioni si verificasse pei coefficienti di distribuzione, un andamento parallelo a quello dei pesi molecolari; la qual cosa poteva prevedere in base alle relazioni che corrono fra queste due quantità. Ecco i risultati di queste esperienze:

Esperienza	Miscela liquida			Massa cristallina		
	benzolo gr.	piperidina gr.	benzile gr.	peso totale gr.	piperidina gr.	benzile gr.
I.	50,712	0,258	0,274	10,8568	0,0140	0,0076
II.	52,964	0,716	0,716	5,7043	0,0248	0,0182
III.	24,718	0,3455	0,3455	7,0104	0,0565	0,0509
IV.	25,713	0,636	0,619	4,3660	0,0388	0,0315
V.	23,1865	7,783	0,793	1,8148	0,0329	0,0306
VI.	22,284	0,987	0,898	2,3029	0,0353	0,0272
VII.	22,351	1,118	1,109	2,5631	0,0586	0,0498
VIII.	20,334	1,831	1,835	3,2606	0,1704	0,1553

Applicando a questi dati analitici il metodo di calcolo indicato in un precedente lavoro si ha che le differenze fra la piperidina trovata in ogni esperienza e quella corrispondente al benzile e quindi contenuta nell'acqua madre, per quanto sieno sempre relativamente piccole, sono però sempre così superiori ai limiti degli errori d'analisi, da non poter in nessun caso essere attribuite a tal causa. Esse si verificano poi con rigorosa costanza ed i loro valori numerici corrispondono (come si vedrà più volte) in modo assai soddisfacente coi valori ottenuti nelle determinazioni dei pesi molecolari, cosicchè devesi concludere che ha luogo formazione di soluzione solida fra la piperidina ed il benzolo. Questi dati si rilevano dalla tabella seguente che ci esprime la composiziono della miscela liquida prima e dopo la separazione della massa cristallina, quella dell'acqua madre, e quella della soluzione solida.

Esperienza	Miscela liquida						Acqua madre			Soluzione solida	
	iniziale			finale							
	benzolo gr.	piperidina gr.	benzile gr.	benzolo gr.	piperidina gr.	benzile gr.	benzolo gr.	piperidina gr.	benzile gr.	benzolo gr.	piperidina gr.
I.	50,712	0,258	0,274	39,877	0,244	0,266	1,1394	0,0070	0,0076	9,6958	0,070
II.	52,964	0,716	0,716	47,303	0,601	0,698	1,2334	0,0180	0,0182	4,4277	0,0068
III.	24,718	0,3445	0,3455	17,815	0,289	0,295	3,0740	0,0499	0,0509	3,8290	0,0066
IV.	25,713	0,636	0,619	21,417	0,597	0,5875	1,1486	0,0320	0,0315	3,1471	0,0068
V.	23,1865	0,783	0,793	21,435	0,750	0,762	0,8609	0,0301	0,0306	0,8904	0,0028
VI.	22,284	0,987	0,989	20,044	0,952	0,962	0,5654	0,0269	0,0272	1,6750	0,0084
VII.	22,351	1,118	1,109	19,894	1,059	1,059	1,0351	0,0498	0,0498	1,4216	0,0088
VIII.	20,334	1,831	1,835	17,399	1,661	1,680	1,6084	0,1535	0,1553	1,3265	0,0169

Da questi valori numerici vennero calcolate le concentrazioni iniziale (C_o), finale (C_1), e media (C_m) della piperidina nella miscela liquida; quella della piperidina nella soluzione solida (C_s), ed il rapporto $\alpha = \frac{C_s}{C_m}$, cioè il coefficiente di ripartizione della piperidina fra le due fasi liquida e solida. Questi dati risultano dalla tabella seguente. Le concentrazioni sono riferite a 100 di miscela.

Esperienza	Concentrazione della miscela liquida			Concentrazione della soluzione solida	Coefficiente di ripartizione
	iniziale C_o	finale C_1	media C_m	C_s	$\alpha = \frac{C_s}{C_m}$
I.	0,503	0,604	0,553	0,0721	0,130
II.	1,32	1,42	1,37	0,1553	0,112
III.	1,36	1,57	1,47	0,1721	0,117
IV.	2,36	2,64	2,50	0,2156	0,086
V.	3,15	3,27	3,21	0,3134	0,098
VI.	4,07	4,34	4,20	0,4990	0,119
VII.	4,55	4,81	4,68	0,6152	0,131
VIII.	7,63	8,10	7,84	1,2580	0,160

Da questa tabella si rileva l'andamento generale dei fenomeni; il coefficiente α per le concentrazioni inferiori al cinque per cento non subisce forti variazioni; però si osserva una diminuzione seguita da un accrescimento. Questo andamento va perfettamente di accordo col noto andamento dei pesi molecolari. Nella tabella seguente sono notati accanto ai pesi molecolari trovati e più sopra esposti, i pesi molecolari corretti secondo la formola di Beckmann, moltiplicando cioè per $(1-\alpha)$. Il valore di α venne dedotto dai valori trovati sperimentalmente, per interpolazione ed extrapolazione.

Concentrazioni	Valori di α presunto	Pesi molecolari (K=53) trovati	corretti
0,2457	0,137	98,3	84,8
0,5092	0,131	94,7	82,3
0,7248	0,126	94,5	82,6
1,2128	0,116	92,4	81,7
2,9426	0,092	93,0	84,4
3,7647	0,107	93,2	83,1
4,6332	0,124	94,2	82,6
6,9525	0,148	96,4	82,1

Come si vede i valori così corretti sono assai prossimi al teorico ($C_5H_{11}N$=85), ed abbastanza costanti. Sopratutto poi il loro andamento non presenta più nessuna diminuzione nè accrescimento regolare. Sarebbe così per la prima volta osservato sperimentalmente l'accordo di questo andamento dei coefficienti di distribuzione con quello ben noto dei pesi molecolari trovati. Però su tale questione non è lecito pronunciarsi se non con molta riserva, tanto più che errori anche minimi nelle determinazioni analitiche possono per le concentrazioni basse portare differenze abbastanza notevoli nei valori di α. L'andamento decrescente del coefficiente di distribuzione può essere spiegato assai bene nel caso che la sostanza disciolta abbia tendenza a polimerizzarsi nella soluzione liquida. Quando ciò non sia come può ammettersi nel caso presente, almeno a bassa concentrazione, non resterebbe per spiegare questa apparente eccezione ad una delle leggi più generali dell'equilibrio chimico, se non l'ipotesi di Garelli [1] dell'influenza della temperatura, che però come riconosce lo stesso autore difficilmente potrà dare differenze considerevoli. Sulla causa di tale andamento dei pesi molecolari non si può, allo stato attuale delle nostre cognizioni formulare alcun sicuro giudizio.

La dimostrazione sperimentale della formazione di soluzione solida fra benzolo e piperidina, ossia fra un idrocarburo a nucleo ciclico e la corrispondente base idrogenata, porta una valida conferma alle conclusioni che sulla costituzione della tropanina e della granatanina credette di trarre Garelli in base al loro comporta-

(1) Gazz. chim. 1896, II, 107.

mento anormale in naftalina. Però, come osserva giustamonte Willstätter [2], l'anomalia della tropanina può spiegarsi anche colla nuova formola da lui stabilita per questo alcaloide, poichè i composti ad anello pirrolico, non sono meno anormali di quelli ad anello piridico nei corrispondenti idrocarburi ad anello benzolico.

Era anche mio intendimento di studiare se sostituendo nell'anello esatomico, non più uno, ma due atomi di azoto ad altrettanti di carbonio, sussista ancora l'anomalia fra composti eorrispondenti; avevo quindi intrapreso lo studio del comportamento crioscopico della piperazina in benzolo; ma la quasi nessuna solubilità di questa sostanza nel solvente (notevolmente infcriore a 0,5 per cento) mi impedì di effettuare questa ricerca.

Bologna. Laboratorio di chimica generale della R. Università. Luglio 1897.

Derivati dell'acido glutaconico.

Nota II di G. ERRERA.

(Giunta il 15 aprile 1898).

Nella mia prima nota " Derivati dell'acido glutaconico ", pubblicata or son pochi mesi in questa Gazzetta (vol. XXVII, II, 393), accanto all'etere dicianglutaconico ottenuto per condensazione del cloroformio coll'etere cianacetico in presenza di etilato sodico, descrissi una serie di derivati che considerai come composti a catena aperta contenenti tutti il gruppo cianogene. Non sospettai allora la possibilità che si trattasse di composti a catena chiusa, principaimente per la facilità colla quale alcuni di essi eliminano anidride carbonica per semplice ebollizione con acqua, facilità che ricorda i derivati dell'acido malonico. Però ulteriori ricerche, fatte per meglio chiarire la struttura dei detti composti, mi convinsero che l'uno di essi, quello da me ritenuto allora come l'etere dell'acido cianocarbossilglutaconico è già conosciuto da un pezzo e non è altro che l'etere dell'acido diossidinicotinico [2] e che quindi

(2) Berichte, XXX, 2679.

(2) " Guthzeit ", Ber. XXVI, 2795; " Ruhemann " e " Sedzwich ", Ber. XXVIII, 822.

si devono considerare come appartenenti con grande probabilità al gruppo della piridina anche gli altri composti da me ottenuti.

Le ricerche alle quali alludo consistono nella condensazione dell' etere etossimetilenmalonico col cianacetico. Il primo etere preparato giusta le indicazioni di Claisen [1] fu fatto reagire sopra la quantità equimoleeolare del derivato sodico del secondo sospeso nell' alcool assoluto. Il liquido divenne immediatamente limpido, si riscaldò spontaneamente ed assunse un color ranciato carico; lo si lasciò a temperatura ordinaria sino all' indomani, si scacciò quindi l' alcool a bagno maria, ed il residuo, una sostanza rosso oscura sciropposa, fu disciolto nell' acqua fredda. L' aggiunta di acido cloridrico determinò la separazione d' un olio rosso che si raccolse al fondo del recipiente e che non solidificò ad onta che dopo alcune ore nel liquido acquoso soprastante si notassero sospesi dei piccoli aghi gialli. Questi per la loro piccola quantità non furono esaminati; la sostanza rossa che è facilmente solubile nell' etere, nell' alcool, nella benzina, pochissimo nell' acqua, fu disciolta nell' acqua alcoolica calda e la soluzione addizionata di idrato sodico si rapprese immediatamente in una massa solida cristallina. Dopo raffreddamento essa fu spremuta alla pompa, lavata con acqua alcoolica, disciolta in acqua calda e decomposta con acido cloridrico il quale determinò la separazione d' una sostanza poco solubile che dopo alcune cristallizzazioni presentò tutti i caratteri del corpo $C_{11}H_{13}NO_6$ (memoria citata pag. 401). A togliere ogni dubbio sulla identità delle due sostanze ne preparai il saie sodico che fu analizzato coi risultati seguenti:

I. gr. 0,2262 perdettero a 150° gr. 0,0260 d' acqua e diedero gr. 0,0489 di solfato sodico.

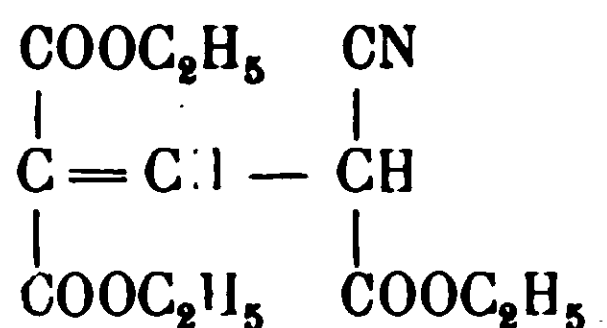
II. gr. 0,2582 perdettero a 150° gr. 0,0303 d' acqua e diedero gr. 0,0588 di solfato sodico.

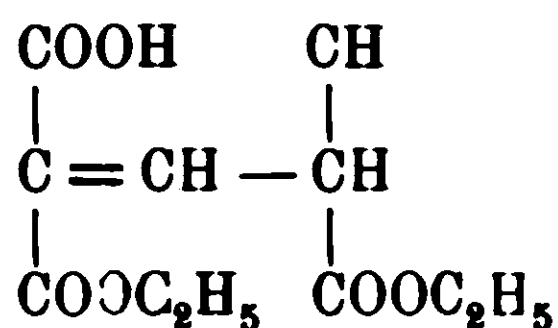
E su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{11}H_{12}NO_6Na + 2H_2O$
	I.	II.	
H_2O	11,49	11,50	11,50
Na	7,00	7,38	7,35

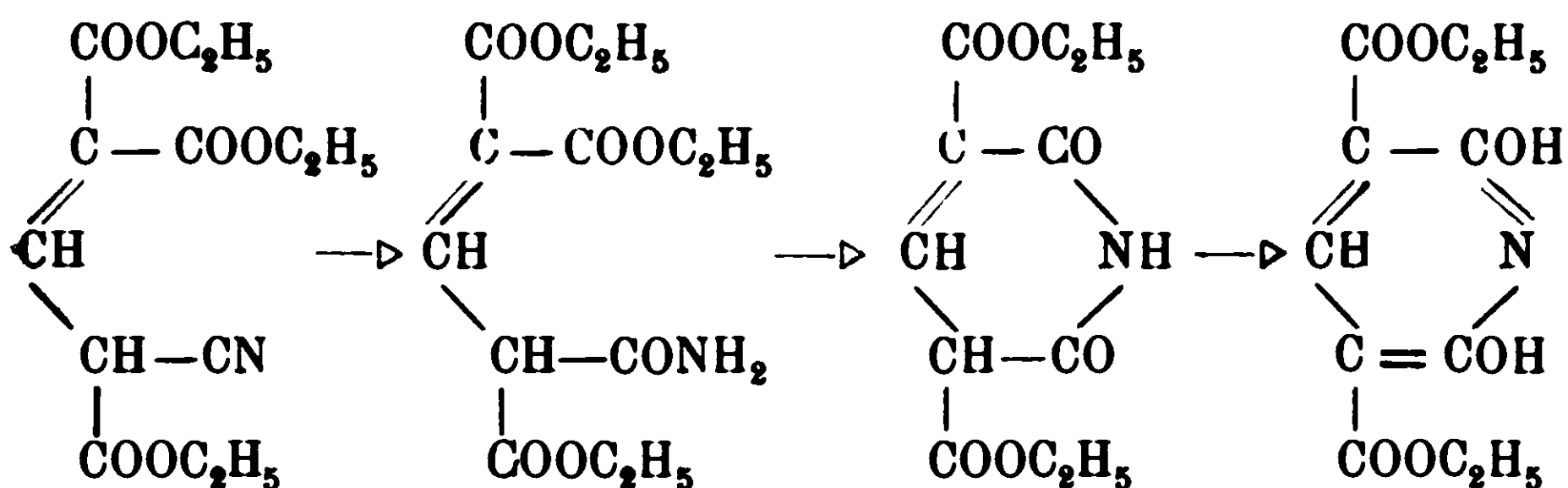
[1] Liebig's Ann. 297, 75.

Ora poichè il prodotto di condensazione dell' etere etossilmetilenmalonico col cianacetico risponde alla formula

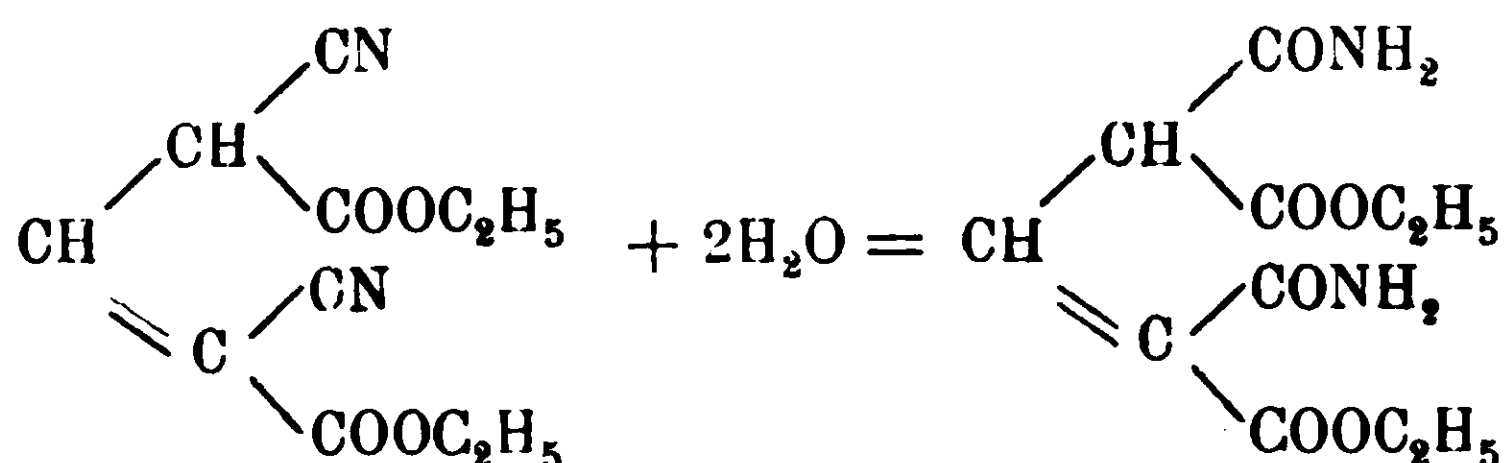
```
COOC2H5    CN
|          |
C = CH  —  CH
|          |
COOC2H5    COOC2H5
```

se il composto $C_{11}H_{13}NO_6$ avesse avuta una delle due formule di struttura attribuitegli nella nota sopra citata, per esempio la

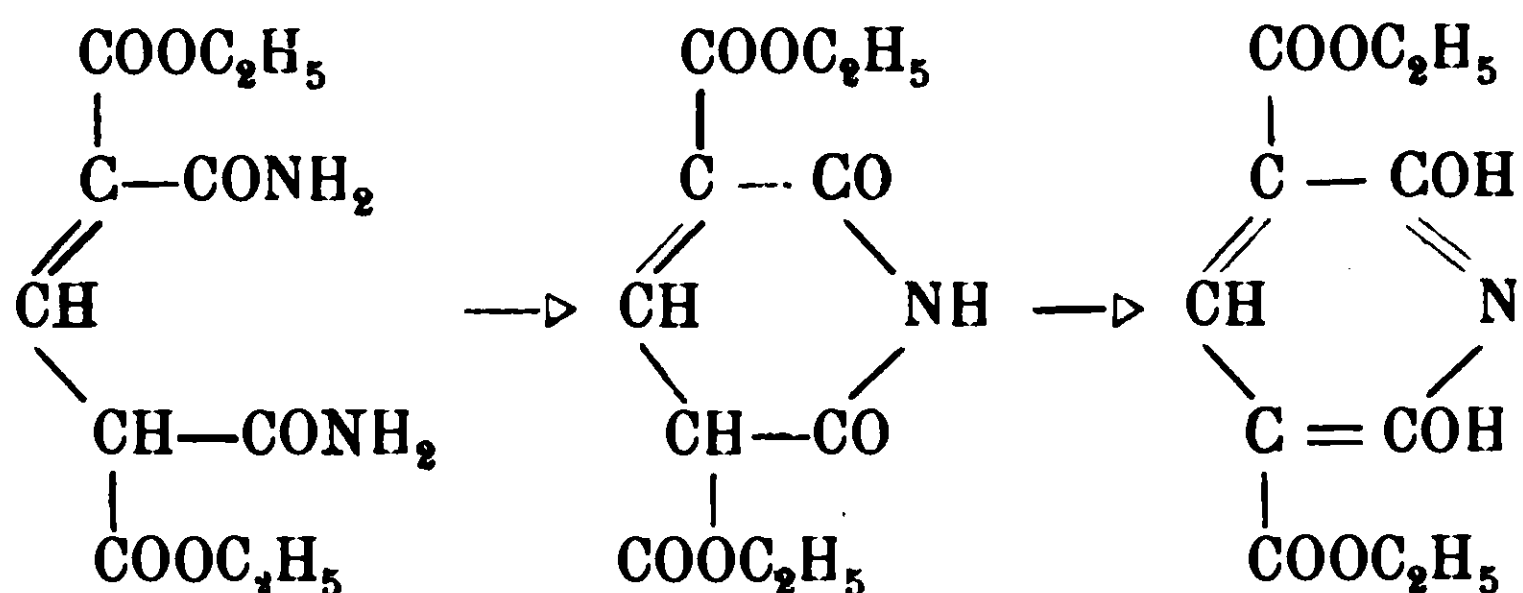
```
COOH       CH
|          |
C = CH  —  CH
|          |
COOC2H5    COOC2H5
```

sarebbe stato necessario ammettere la saponificazione d' un gruppo $COOC_2H_5$, cosa molto improbabile nelle condizioni della esperienza, tanto più se si tien conto del fatto che l' etere dicarbossilglutaconico ed i composti analoghi studiati da Claisen (loco citato) non presentano tale proprietà, anzi trattati con idrato sodico in condizioni convenienti danno i composti sodici corrispondenti.

Fu lo studio di questa reazione che mi fece accorgere il composto $C_{11}H_{13}NO_6$ non essere altro che l' etere diossidinicotinico formatosi dal prodotto di condensazione per assorbimento d'acqua ed eliminazione di alcool

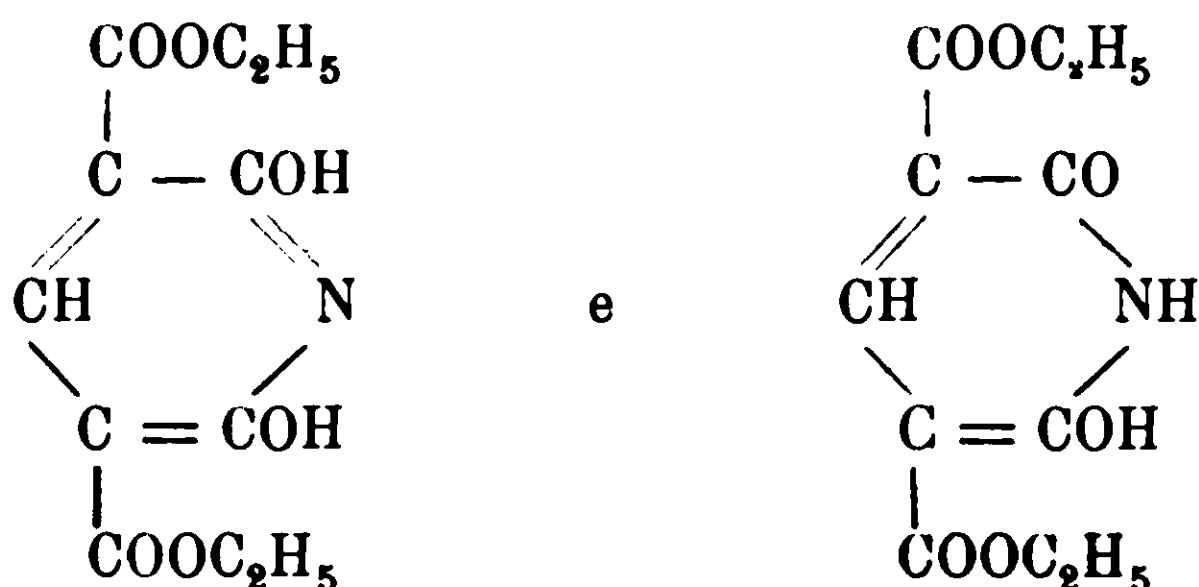
```
COOC2H5              COOC2H5                 COOC2H5            COOC2H5
|                    |                       |                  |
C — COOC2H5          C — COOC2H5             C — CO             C — COH
//                   //                      //     \           //     \\
CH            —▷     CH               —▷     CH      NH   —▷    CH      N
\                    \                       \      /           \      /
 CH—CN                CH—CONH2                CH—CO              C = COH
 |                    |                       |                  |
 COOC2H5              COOC2H5                 COOC2H5            COOC2H5
```

Ritornando ora alla mia memoria precedente, il composto $C_{11}H_{16}N_2O_6$ (pag. 397) sulla cui struttura v' eiano dei dubbii, è la

amide di cui l' etere α,γ-dicianglutaconico è il nitrile poco stabile. Essa si forma in virtù della equazione

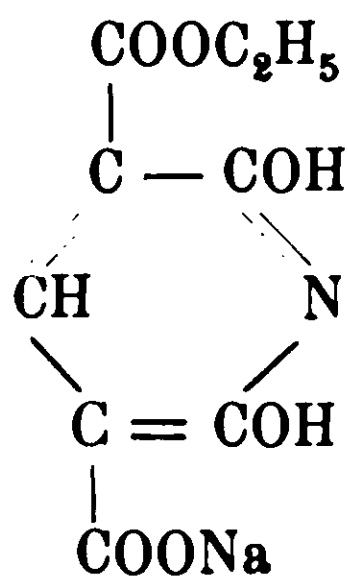
$$
\begin{array}{llll}
 & & & /CN \\
 & & CH & \\
CH & & & \backslash COOC_2H_5 \\
 & \searrow C & & /CN \\
 & & & \backslash COOC_2H_5
\end{array}
+ 2H_2O =
\begin{array}{llll}
 & & & /CONH_2 \\
 & & CH & \\
CH & & & \backslash COOC_2H_5 \\
 & \searrow C & & /CONH_2 \\
 & & & \backslash COOC_2H_5
\end{array}
$$

e perde ammoniaca, sia sotto l' influenza dell' acido solforico concentrato, sia sotto quella di una molecola di idrato sodico per trasformarsi nell' etere diossidinicotinico, e nel suo sale

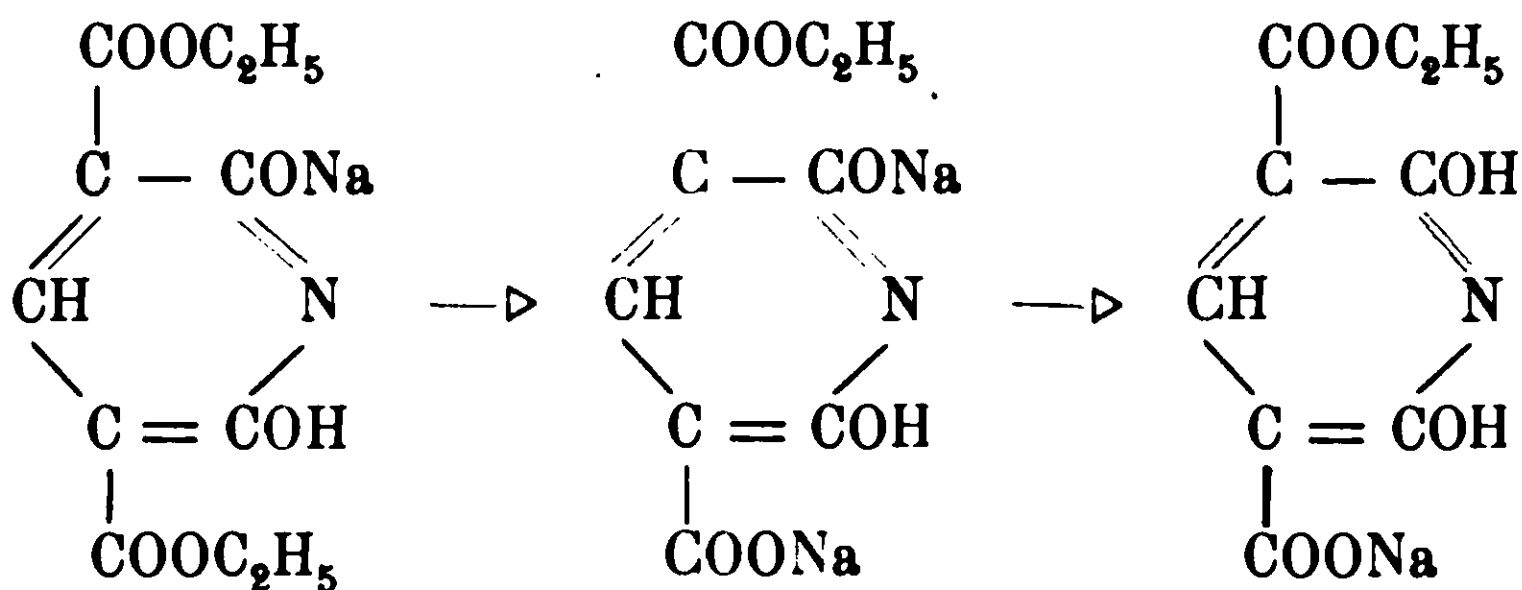
$$
\begin{array}{l}
COOC_2H_5 \\
| \\
C—CONH_2 \\
/\!/ \\
CH \\
\backslash \\
CH—CONH_2 \\
| \\
COOC_2H_5
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{lcl}
COOC_2H_5 & & \\
| & & \\
C — CO & & \\
/\!/ & \backslash & \\
CH & & NH \\
\backslash & / & \\
CH—CO & & \\
| & & \\
COOC_2H_5 & &
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{lcl}
COOC_2H_5 & & \\
| & & \\
C — COH & & \\
/\!/ & \backslash\!\backslash & \\
CH & & N \\
\backslash & / & \\
C = COH & & \\
| & & \\
COOC_2H_5 & &
\end{array}
$$

Il punto di fusione 191° da me dato si trova se si riscalda molto lentamente il bagno, in modo che la sostanza rimanga per molto tempo esposta ad una elevata temperatura, se invece la sostanza si immerge nel bagno già portato vicino ai 190° si trova al punto di fusione 199° dato da Guthzeit ([1]). In quanto al sale sodico disseccato all' aria, esso contiene due molecole d' acqua di cristallizzazione; se Guthzeit ne trovò solo mezza è che il sale da lui analizzato era stato riscaldato prima a 120° ed avea perduto a quella temperatura gran parte della sua acqua di cristallizzazione. Anche il derivato biacetilico preparato facendo bollire a ricadere l' etere con anidride acetica presenta tutti i caratteri

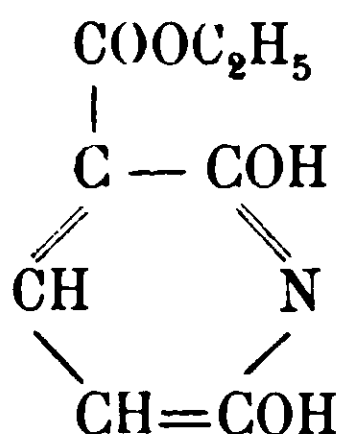
([1]) Ber. XXVI, 2801.

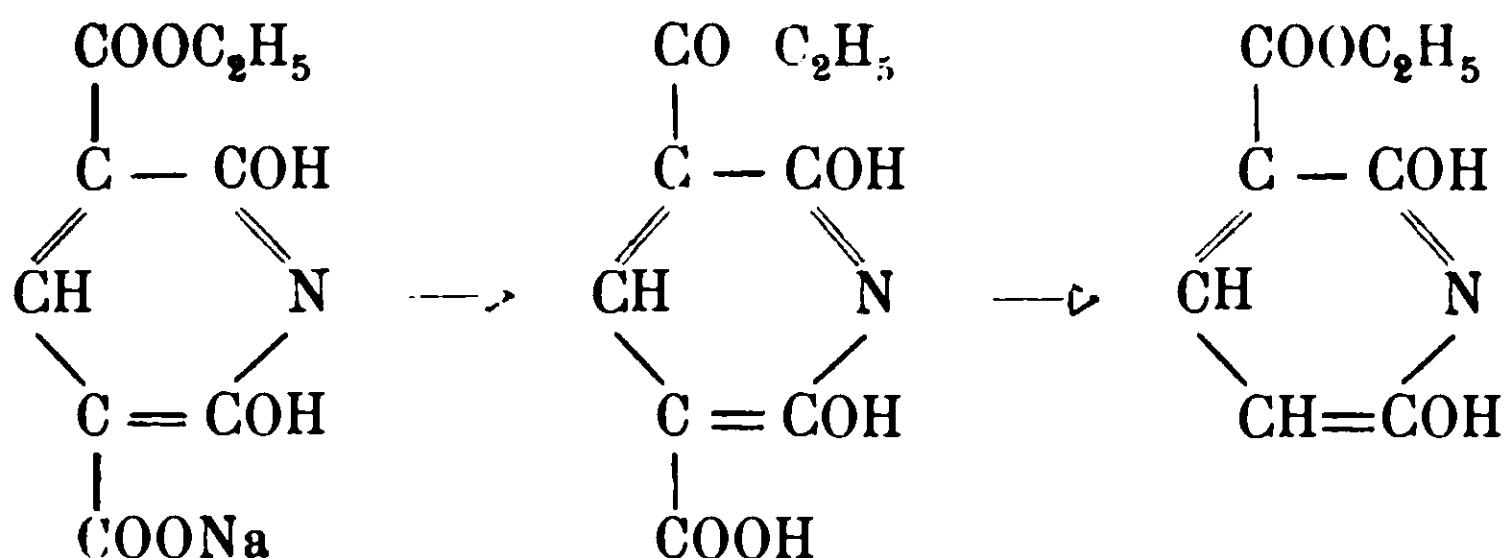
indicati da Guthzeit. L'Autore discutendo le due formule tantomere possibili per l'acido diossidinicotinico,

dà la preferenza alla prima, però il fatto (vedi mem. cit. pag. 403) che le soluzioni sature del sale sodico addizionate di idrato sodico in eccesso lasciano depositare il sale primitivo, militerebbe a favore della seconda. Ad ogni modo per ragione di simmetria adoperò sempre la formula biossidrilica.

Se a Guthzeit per azione delle basi sull'etere diossidinicotinico non riuscì di isolare alcun prodotto, si deve attribuire all'aver egli ecceduto nella quantità di alcali, poichè operando colla quantità teorica di soda si arriva alle sostanze già descritte nella mia prima nota, alle quali si devono ora probabilmente attribuire le seguenti nuove formule di struttura.

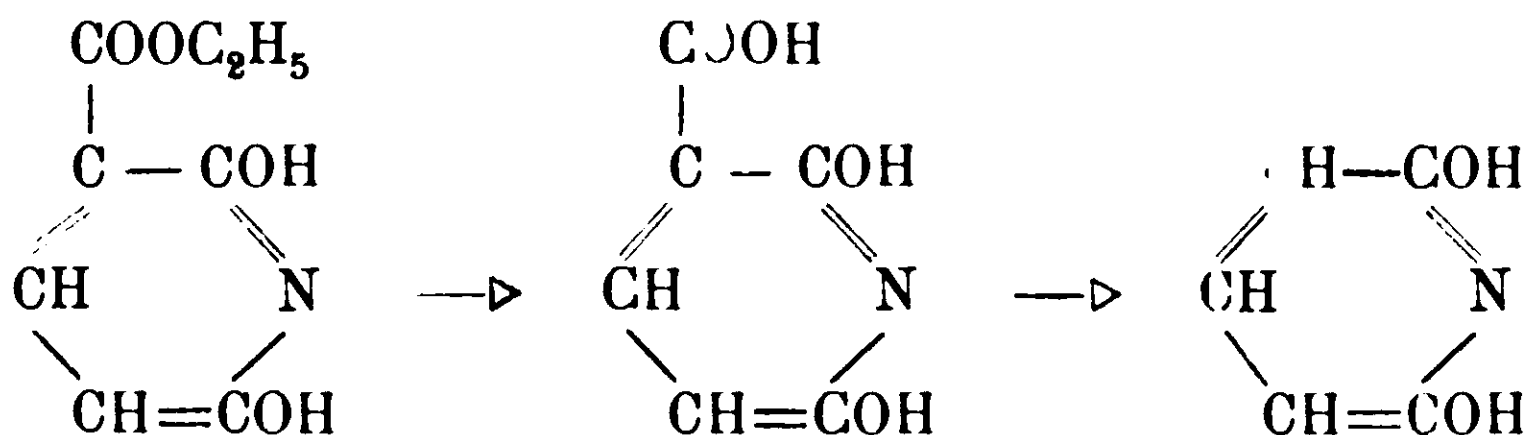
Il sale $C_9H_8NO_6Na + 2H_2O$ (pag. 403)

proviene dall'etere primitivo per saponificazione di uno dei gruppi $COOC_2H_5$ in virtù delle trasformazioni

```
  COOC2H5                 COOC2H5                 COOC2H5
  |                                               |
  C — CONa                C — CONa                C — COH
 //      \\              //      \\              //      \\
CH        N    —▷      CH        N    —▷       CH        N
 \       /               \       /               \       /
  C = COH                 C = COH                 C = COH
  |                       |                       |
  COOC2H5                 COONa                   COONa
```

L' etere $C_8H_9NO_4$ (pag. 406)

```
   COOC2H5
   |
   C — COH
  //     \\
CH         N
  \       /
   CH=COH
```

si deve considerare come l' etere etilico dell' acido 2,6-diossipiridin-3-carbonico e risulta dal composto precedente per trattamento con acido solforico concentrato e successiva ebollizione con acqua

```
   COOC2H5                 CO C2H5                 COOC2H5
   |                       |                       |
   C — COH                 C — COH                 C — COH
  //     \\               //     \\               //     \\
CH         N    —>     CH         N    —>     CH         N
  \       /               \       /               \       /
   C = COH                 C = COH                 CH=COH
   |                       |
   COONa                   COOH
```

In modo analogo va modificata la struttura del suo monobromoderivato $C_8H_8BrNO_4$ (pag. 408) nel quale rimane però indeterminata la pos zione dell' atomo di bromo.

Finalmente il composto $C_5H_5NO_2$ (pag. 410), la cui formula greggia fu data con riserva, sarebbe non un acido non saturo, ma un fenolo formatosi come segue:

```
   COOC2H5                 COOH
   |                       |
   C — COH                 C - COH                 H—COH
  //     \\               //     \\               //     \\
CH         N    —>     CH         N    —>     CH         N
  \       /               \       /               \       /
   CH=COH                  CH=COH                  CH=COH
```

In conclusione, poichè il corpo $C_{11}H_{13}NO_6$ è l' etere diossidinicotinico, è assai probabile che i composti che ne derivano appartengano tutti al gruppo della piridina. Non si può negare però che qualche dubbio non venga sollevato dalla facilità colla quale

si elimina anidride carbonica, molto superiore a quella che si suole osservare negli acidi della serie piridica, e dalla poca stabilità del prodotto di saponificazione dell'etere $C_8H_9NO_4$ che nella sua qualità di isomero degli acidi comenamico, citrazinico, etc., dovrebbe presumibilmente essere invece un composto stabile.

Intendo ripigliare dal nuovo punto di vista lo studio di queste sostanze nella cui natura verrà spero portata anche maggior luce da un nuovo isomero dell'acido citrazinico da me ottenuto partendo dall'etere acetondicarbonico e sul quale riferirò tra poco.

Messina. Laboratorio chimico della R. Università. Aprile 1898.

Sull'ossima dell'estere dietilacetacetico; nota di MARIO BETTI.

(*Giunta l'8 marzo 1898*).

Westenberger [1] esponendo il modo di formazione e le proprietà di alcuni isonitrosocomposti, dice di avere ottenuto per l'azione dell'idrossilamina sull'estere dietilacetacetico la relativa ossima che egli descrive come un liquido incoloro mobilissimo. Egli aggiunge che la reazione dell'idrossilamina sull'estere acetacetico, reazione che egli descrive, può fornire modo di preparare un gran numero di acidi isonitrosobutirrici omologhi che facilmente si ottengono colla saponificazione dei relativi esteri; la saponificazione la fa con potassa acquosa, a freddo. Ma Hantzsch [2] parlando dell'azione dell'idrossilamina sugli acidi βchetonici e sui βdichetoni dice che le conclusioni di Westenberger sono vere solo in parte e che in queste condizioni non si forma l'acido βisonitroso butirrico di Westenberger, ma bensì una sostanza assai complicata ohe si può considerare come anidride interna dell'ossima stessa, ossia come metilisoossiazolon. Quanto all'ossima dell'estere acetacetico essa fu preparata soltanto assai tempo dopo da R. Schiff [3]

(1) Berichte di Berlino, XVI, 2996.
(2) Berichte di Berlino, XXVI, 495.
(3) Berichte di Berlino, XXVIII, 2731.

facendo reagire sull' estere l' idrossilamina messa in libertà dal cloridrato per mezzo dell' anilina.

Anche la reazione dell' idrossilamina sull' estere dietilacetacetico non dà i risultati, che dice di avere ottenuti Westenberger, perchè l' ossima che si ottiene non è un liquido mobile, ma cristallizza e fonde a 56°-57°.

Si prendono pesi equimolecolari di estere dietilacetacetico, di cloridrato d' idrossilamina e di carbonato sodico secco: si aggiungono a questo miscuglio quattro o cinque volumi di alcool ordinario e si scalda alcune ore a bagno maria con refrigerante a ricaduta: cessato lo sviluppo di anidride carbonica, al liquido, che è divenuto giallo, si aggiunge un po' d' acqua e si distilla fino a metà del volume per eliminare gran parte dell' alcool. Il residuo si mescola con acqua fino ad ottenere la separazione in due strati e la completa soluzione del cloruro sodico formatosi e del carbonato rimasto. Si estrae con etere, questo distillato lascia un residuo oleoso, giallo rossiccio che dopo 24 ore principia a cristallizzare: si mette nel vuoto in presenza di acido solforico per alcuni giorni e in due o tre giorni diventa tutta una massa solida che si spreme e si asciuga. Si ricristallizza sciogliendola a freddo in alcool e aggiungendo poi acqua fino a forte intorbidamento, e mantenendo il tutto freddo con ghiaccio: il liquido lasciato a sè deposita bellissimi cristalli incolori fondenti a 56-57° senza decomposizione. Se non si raffredda con ghiaccio, la sostanza viene fuori oleosa e cristallizza solo lentamente.

Analisi:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{19}NO_3$
C %	59,95	59,81	59,70
H %	9,71	9,95	9,45

Non è dunque avvenuta la chiusura ossiazolonica, e il corpo è l' ossima dell' estere dietilacetacetico:

$$CH_3 - C(NOH) - C(C_2H_5)_2 - COOC_2H_5.$$

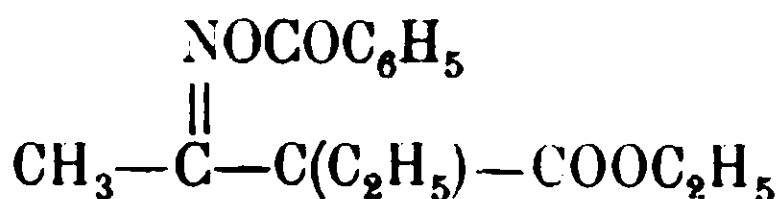
È stata provata anche la *saponificazione*, allo scopo di ottenere l' acido libero, secondo quello che dice Westenberger. L' ossima trattata con sodio in soluzione alcoolica forma il sale sodico che

si scioglie nell' acqua e con la quantità d' acido cloridrico corrispondente al sodio introdotto, si riottiene l' ossima immutata fondente a 56°-57°.

Così pure l' ossima è solubile nella soda caustica acquosa diluita a freddo, si scioglie rapidamente a caldo in quella al 15 %. La soluzione è limpida a freddo, ma a caldo separa olio, che è il sale meno solubile a caldo che a freddo. Col riposo la soluzione fredda separa cristalli grossi di sale sodico poco solubile nell' eccesso di idrato sodico. Non avviene la saponificazione dell' estere scaldando a lungo la soluzione dell' ossima nella soda caustica sia acquosa, sia alcoolica, cosicchè non sono riuscito in alcun modo a ottenere l' acido isonitroso dietilbutirrico. L' ossima si scioglie a freddo nell' acido cloridrico fumante e torna fuori immutata diluendo con acqua. Egualmente si comporta coil' acido solforico concentrato.

Benzoilderivato. Sciolta l' ossima in grande eccesso di idrato sodico in soluzione diluita al 3 % circa e aggiuntovi cloruro di benzoile in piccolissimo eccesso, con debole spontaneo riscaldamento si forma un olio pesante bianco che dopo alcuni giorni è ancora liquido. Si estrae con etere, questo si asciuga con carbonato sodico anidro, poi si distilla a bagno maria. Il residuo incoloro lasciato a sè presto si trasforma in una massa bianca cristallina che dall'alcool caldo al 60 % circa cristallizza in lunghi aghi bianchissimi fondenti a 70-71° senza decomposizione, e che con grande tenacità trattengono piccole quantità d' acqua. Bisogna conservarli per molti giorni nel vuoto sull'acido solforico per ottenere la completa eliminazione di quest' acqua.

Analisi :

$$\begin{array}{c} \qquad NOCOC_6H_5 \\ \qquad \| \\ CH_3-C-C(C_2H_5)-COOC_2H_5 \end{array}$$

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{23}NO_4$
C %	66,49	66,88
H %	7,68	7,54

([1]) Pisa. Laboratorio del Prof. R. Schiff. 1 Marzo 1898.

Soluzioni solide fra composti a catena aperta; nota di GIUSEPPE BRUNI.

(*Giunta il 5 aprile 1898*).

Una lunga serie di ricerche venne eseguita in questo laboratorio per stabilire quali analogie di costituzione determinino fra due composti la formazione di soluzione solida, ed il conseguente comportamento crioscopico anormale, quando uno di questi venga sciolto nell'altro. Nonostante che diversi sperimentatori abbiano osservato alcuni casi di soluzione solida fra composti a catena aperta, tuttavia la quasi totalità delle anomalie osservate si verifica fra composti a catena chiusa, ed a questi esclusivamente si riferiscono le regole finora stabilite.

Ad esempio fra composti ciclici vale la regola, che se uno di essi venga sciolto in un altro che ne differenzi solo per due atomi d'idrogeno in più od in meno, ha luogo formazione di soluzione solida. Ciò si verifica fra composti di svariatissima costituzione chimica purchè a catena chinsa. P. es. diidronaftalina in naftalina, tetraidrodifenile in difenile, anidride maleica in anidride succinica. Passando a composti a catena aperta ciò non si verifica più soluzioni di acido oleico in acido stearico, di acido butirrico in acido crotonico, hanno comportamento crioscopico normale. La spiegazione di questo fatto deve senza dubbio ricercarsi in ciò, che la formazione o la scissione di un doppio legame apporta in un composto a catena aperta un' alterazione della simmetria molecolare ben più grande, che in un composto a catena chiusa, e toglie quindi fra due composti che per tal modo differiscano la capacità di formare soluzione solida. Ciò venne posto in rilievo da Garelli (1).

Bisogna quindi, per trovare esempi di soluzioni solide fra composti a catena aperta, sperimentare su sostanze che abbiano la stessa configurazione molecolare. Küster (2) osservò infatti che la tricloroacetamide, e la tribromoacetamide che si trovano certamente

(1) Gazz. chim. ital. 1894, II, 251.

(2) Zeitschr. für Phys. Chemie, VIII, 584.

in tali condizioni, formano fra di loro miscele isomorfe. Così pure secondo Rothmund ([1]) tetracloruro e tetrabromuro di carbonio formano soluzione solida. In tali condizioni di identica configurazione molecolare si trovano senza dubbio fra di loro: cloroformio, bromoformio, e jodoformio; e rispettivamente cloruro, bromuro e joduro d'etilene. Il bromoformio ed il bromuro d'etilene venuero introdotti come solventi in crioscopia rispettivamente da Ampola e Manuelli, e da Raoult. Era prevedibile che sciogliendo in essi i rispettivi composti clorurati e jodurati si avesse formazione di soluzione solida, e quindi anomalia di comportamento crioscopico. Era inoltre lecito il formulare ipotesi sulla misura relativa di tali anomaiie. Infatti è noto che, quando si forma soluzione solida, la curva dei punti di congelamento tende ad accostarsi alla retta che unisce i punti di congelamento dei due componenti. Si poteva dunque prevedere che i composti clorurati, che hanno temperature di fusione assai più basse di quelle dei derivati bromurati, avrebbero presentata solo un'anomalia relativamente leggera; e che invece sarebbe stata fortissima quella presentata dai composti jodurati che fondono a temperatura assai più alta. Tali ipotesi vennero completamente verificate dall'esperienza.

I. *Determinazioni in bromoformio.*

Il bromoformio usato come solvente proveniva dalla ditta Kahlbaum; fu purificato lavandolo con acqua alcalina, seccandolo, e distillandolo a pressione ridotta. Si congelava a $+ 8^0,5$. Ampola e Manuelli indicano la temperatura $+ 7^0,8$.

Il cloroformio pur esso proveniente dalla ditta Kahlbaum, fu purificato collo stesso metodo. Bolliva a $60^0,5$ e 750^{mm}. Esso fu raccolto in palline tarate. Ecco i risultati di tre serie di determiuazioni crioscopiche.

Per la costante tenni il valore: $k = 144$ trovato da Ampola e Manuelli ([2]).

([1]) Zeitschr. für Phys. Chemie, XXIV, 705.

([2]) Gazz. chim. ital. 1895, II, 91.

Concentrazioni	Abbass. termometrico	Peso molecolare (k=144)
		$CHCl_3$=119,4
0,1603	0°,16,5	140,0
0,3697	0°,38	140,1
0,6578	0°,67,5	140,3
1,3146	1°,32	140,2
2,4358	2°,45	146
3,9018	3°,78	149
0,1643	0°,16,75	141,2
0,4258	0°,43,75	140,2
0,1722	0°,17,5	141,4

Una serie di misure era pure stata eseguita da Ampola e Manuelli (loco citato) di cui riporto qui i risultati, calcolando i valori dei pesi molecolari dai loro dati.

Concentrazioni	Pesi molecolari
0,1156	119,0
0,4408	135,1
1,7928	136,7
3,0534	141,9
4,2092	144,9

Come si vede questi risultati concordano sufficientemente bene coi miei, eccetto il valore dato dalla prima concentrazione. Il comportamento crioscopico del cloroformio in bromoformio non è quindi normale, come i citati autori avevano creduto di dover concludere. L'anomalia non è fortissima, come del resto era prevedibile, ma è assai spiccata, ed è poi rimarchevolissima, nelle mie determinazioni, la costanza caratteristica dei valori dati dalle concentrazioni più basse.

Come dissi più sopra era prevedibile che assai più forte sarebbe stata l'anomalia presentata dal jodoformio.

Il jodoformio usato fu cristallizzato ripetutamente dall'alcool e fondeva a 119°. Ecco i risultati avuti in tre serie di misure.

Concentrazioni	Abbass. termometrico	Peso molecolare (k=144)
		CHJ_3=394
0,2214	0°, 5,25	607
0,4269	0°,10,25	600
0,5443	0°,35,5	603
0,8282	0°,19,75	604
1,4872	0°,35,5	603
1,7744	0°,42,5	601
3,4914	0°,82	613

L'anomalia è quindi fortissima, ed i valori ottenuti si possono ritenere costanti.

Per comprovare col massimo rigore la formazione di soluzione solida fra bromoformio e jodoformio, vennero eseguite due determinazioni quantitative col metodo solito. Come sostanza normale usai il difenile. Il comportamento normale del difenile risulta dalla seguente determinazione:

Concentrazioni	Abbass. termometrico	Peso molecolare (k=144)
		$C_{12}H_{10}$=154
0,4072	0°,39	151
1,1313	1°,05	155

Nelle determinazioni quantitative seguii il metodo già più volte descritto. La massa cristallina separata veniva liquefatta col semplice calore della mano, raccolta e pesata in vasetto a tappo smerigliato. Con essa si riempivano alcune palline pure accuratamente pesate. Per l'analisi di queste seguii il metodo indicato da Beckmann [1] in un caso analogo. Per ciascuna determinazione chiudevo cioè in tubi due di queste palline con un forte eccesso di potassa alcoolica. Chiuso il tubo, provocavo la rottura della pallina e scaldavo in stufa per due ore a 120-130°. Nel contenuto di uno di questi tubi determinavo bromo e jodo assieme allo stato di sali d'argento; nell'altro il jodo allo stato di joduro di palladio.

[1] Zeitschr. für Phys. Chemie, XXII, 612.

Dalla quantità di jodo, riferita a tutta la massa cristallina, avevo la quantità del jodoformio in essa contenuto.

Da quella di bromo calcolavo parimenti quella del bromoformio; e per differenza ottenevo quella del difenile.

Ecco i risultati analitici:

I[a] esperienza. In gr. 32,81 di bromoformio vennero sciolti gr. 0,6178 di jodoformio, e gr. 0,4620 di difenile. La massa cristallina separata pesava gr. 8,3804.

Di essa: gr. 0,6654 fornirono gr. 1,4762 di AgBr + AgJ
gr. 1,3859 fornirono gr. 0,0172 di PdJ_2.

II[a] esperienza. In gr. 47,76 di bromoformio vennero sciolti gr. 0,8845 di jodoformio e gr. 0,5538 di difenile. La massa cristallina separata pesava gr. 8,8867.

Di essa: gr. 0,1381 fornirono gr. 0,3065 di AgBr + AgJ
gr. 0,4834 fornirono gr. 0,0067 di PdJ_2.

Applicando a questi dati analitici il metodo di calcolo già indicato in miei precedenti lavori, si ha che la differenza tra il jodoformio esistente nella massa cristallina e quello corrispondente al difenile e quindi contenuto nell'acqua madre è fortissima (circa 5 centigrammi in entrambe le determinazioni), e tale quindi da non poter esser ascritta ad errori d'esperienza. Deve quindi concludersi che, nel congelamento delle soluzioni di jodoformio in bromoformio, si separa una soluzione solida.

I risultati di tali calcoli sono i seguenti:

			I.	II.
Soluzione liquida iniziale	Bromoformio	gr.	32,81	41,98
	Jodoformio	„	0,6178	0,8845
	Difenile	„	0,4620	0,5358
Soluzione liquida finale	Bromoformio	„	24.53	33,20
	Jodoformio	„	0,5409	0,7935
	Difenile	„	0,4185	0,5165
Acqua madre . .	Bromoformio	„	1,3071	1,2406
	Jodoformio	„	0,0288	0,0297
	Difenile	„	0,0223	0,0193
Soluzione solida .	Bromoformio	„	6,9731	7,5358
	Jodoformio	„	0,0481	0,0613

Concentrazione iniziale della soluzione liquida (C_o)	1,823	2,038
" finale " " " (C_o)	2.122	3,368
" media " " " (C_m)	1,972	2,203
" della soluzione solida (C_s)	0,6851	0,8054
Coefficiente di ripartizione $\left(\alpha = \frac{C_s}{C_m}\right)$	0,35	0,37

Si possono ora correggere i valori dei pesi molocolari ottenuti prima, colla nota formula di Beckmann [1], usando per α il valore 0,36 media dei due valori avuti dalle due determinazioni quantitative.

Come si vede dalla tabella seguente si ottengono dei valori quasi coincidenti col teorico.

Concentrazione	Peso molecolare trovato m_t	Peso molecolare corretto $m = m_t\ (1-\alpha)$
		$CHJ_3 = 394$
0,2214	607	388
0,4269	600	384
0,5413	603	386
0,8282	604	387
1,4872	603	386
1,7744	601	335
3,4914	613	392

II. *Determinazioni in bromuro d'etilene.*

I prodotti usati provenivano tutti dalla ditta Kahlbaum. Il bromuro ed il cloruro d'etilene vennero seccati su $CaCl_2$ e distillati. Il primo bolliva a 132°,5 e 767^{mm} e si congelava a + 10°,2, mentre i primi sperimentatori che lo usarono come solvente indicano temperature varianti fra + 8° e + 9°. Il cloruro bolliva ad 84° e 759^{mm}. Il joduro d'etilene polverizzato e seccato nel vuoto su H_2SO_4, si presentava in cristallini prismatici bianchi fondenti ad 83°. Esso restava lungamente inalterato anche alla luce viva, men-

(1) Zeitschr. für Phys. Chemie, XXII, 612.

tre per minime traccie di impurità, si decompone rapidamente colorandosi.

Vennero eseguite due serie di misure pel cloruro d'etilene, e tre serie pel joduro, di cui le tabelle seguenti mostrano i risultati:

Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	Peso molecolare (K=118)
	Cloruro d'etilene	$C_2H_4Cl_2$=99
0,3834	0°,36,5	124
0,6684	0°,65	121
0,9323	0°,86	128
1,6268	1°,49	129
2,0559	1°,88	129
4,3356	3°,88	132
	Joduro d'etilene	$C_2H_4J_2$=280
0,2781	0°,07,5	438
0,5800	0°15,75	438
0,6375	0°.17,5	430
0,7655	0°,21	430
1;8023	0°,49	434
2,3929	0°,05	434
3,6424	0°,97	443

Il comportamento è spiccatamente anormale; anzi qui si osserva (specialmente pel joduro) il decrescere e quindi il risalire dei pesi molecolari; andamento che è assai frequente nelle anomalie dovute a formazione di soluzione solida.

Da questi dati risulta inoltre evidente il parallelismo previsto fra il comportamento crioscopico delle soluzioni di cloruro in bromuro d'etilene e quelle del cloroformio in bromoformio.

Tale parallelismo si verifica pure per le soluzioni dei composti jodurati.

Sarebbe ora assai facile l'immaginare altri gruppi di composti analoghi che presentassero fenomeni simili; ma questo non apparisce per ora necessario. Ciò che importava di far rilevare, e che risulta provato dalle presenti ricerche, è che anche fra composti a catena aperta, quando essi presentino la stessa configurazione molecolare, ha luogo la formazione di soluzione solida.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Febbrajo 1898.

Intorno all'azione dell'etere ossalico sui p.amidofenoli; di A. PIUTTI e R. PICCOLI.

Circa un anno fa nell'*Archiv der Pharmacie* (vol. 234, pag. 620) comparve un lavoro del D.r V. Wirths, nel quale è particolarmente studiata l'azione degli acidi bibasici e dei loro eteri sopra il p.amidofenolo ed i suoi derivati metilico ed etilico.

L'autore soltanto a lavoro compiuto si accorge che sopra questo stesso argomento da uno di noi e da altri, che se ne occuparono in questo laboratorio, vennero fatte diverse pubblicazioni ([1]), che egli assai incompletamente ricorda in qualche nota a fine di pagina.

Naturalmente, quando comparve il lavoro del sig. Wirths, non ci sembrò che valesse la pena, sopra un argomento come questo, di far reclami di priorità, tanto più che si trattava della tesi di laurea di un principiante; ma avendo avuto occasione recentemente di ritornare sopra la reazione dell'acido ossalico sulla p.fenetidina, ci siamo avveduti che il sig. Wirths ha pubblicato alcune cose non esatte, e che perciò crediamo di dovere rettificare affinchè non si diffondano nella letteratura.

Il D.r Castellaneta, nel suo lavoro sopra l'azione degli acidi ossalico e malonico sul p.amidofenolo ed i suoi eteri, aveva constatato che per quegli acidi la reazione non avviene come per l'acido ftalico e succinico, con la formazione di *immide*, ma che si arresta alla fase intermedia compiendosi fra due molecole di acido e tre di p.amidofenolo dando una *diammide sostituita*, ed una *monoammide sostituita* secondo l'equazione:

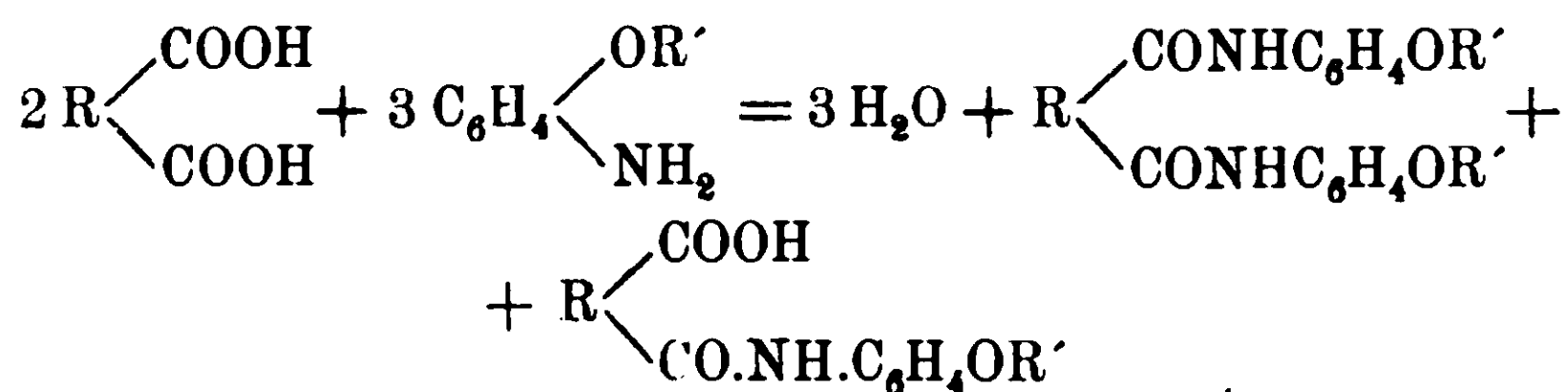
([1]) Piutti — 1) Azione dell'anidride ftalica sopra amidi o amidofenoli. Gazz. Chim. Ital., XVI, 251; B. XIX, R. 696.

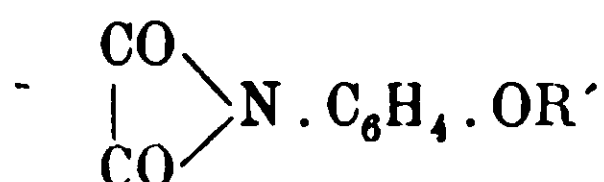
" — 2) Azione di anidridi ed acidi bibasici sopra p.amidofenolo ed eteri corrispondenti. R. Accad. Scienze Fis. e Mat. di Napoli, Fascicolo 3°, marzo 1893.

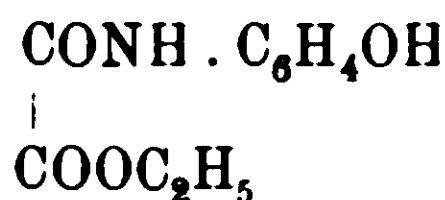
" — 3) Azione dell' acido succinico sopra il p.amidofenolo ed i suoi eteri. Gazz. Chim. Ital., XXV, p. II, 1895. Orosi, nov.-dic. 1895.

Castellaneta — 1) Azione dell'anidride ftalica sopra il p.amidofenolo ed eteri corrispondenti. Rosi, agosto 1893.

" — 2) Azione dell'acido ossalico e malonico sopra il p.amidofenolo ed i suoi eteri. Gazz. Chim. Ital., XXV, p. II, 1895.

$$2\,R\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + 3\,C_6H_4\begin{cases}OR'\\NH_2\end{cases} = 3\,H_2O + R\begin{cases}CONHC_6H_4OR'\\CONHC_6H_4OR'\end{cases} + R\begin{cases}COOH\\CO.NH.C_6H_4OR'\end{cases}$$

e che usando l'ossalato dietilico non si forma l'ossalil p.amidofenolo od i suoi eteri:

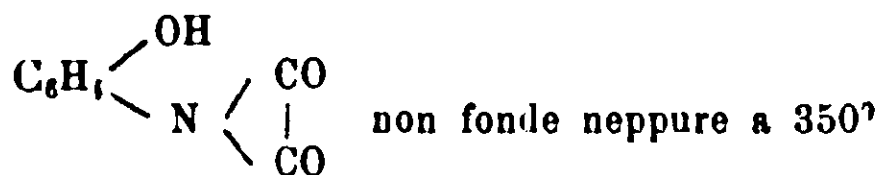
$$\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}\!\!>N\,.\,C_6H_4\,.\,OR'$$

ma solo l'ammide monosostituita:

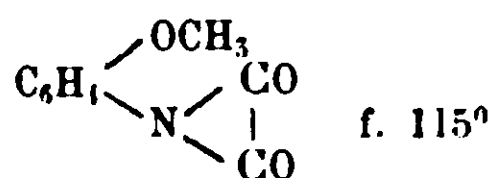
$$\begin{matrix}CONH\,.\,C_6H_4OH\\|\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

e la ossammide disostituita.

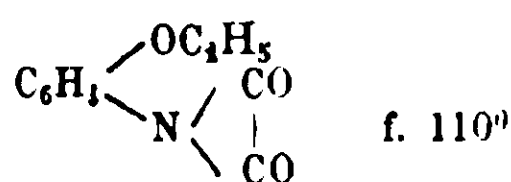
Il signor Wirths facendo invece reagire in quantità equimolecolari il p. amidofenolo od i suoi eteri in tubo chiuso per un'ora a 160°, ed in un caso anche direttamente, asserisce di aver ottenuto, non solo la diammide, ma anche l'immide sostituita, cioè l'*ossalil-p. amidofenolo* ed i derivati metilico ed etilico

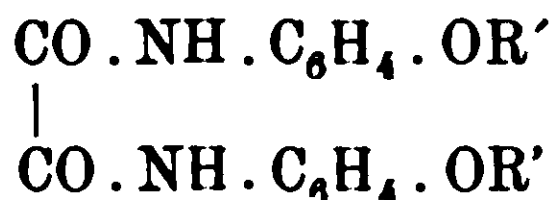
Quantunque le proprietà dei composti descritti dal Wirths fossero molto somiglianti a quelle dei composti ottenuti da Castellaneta, pure siccome egli li corredava con analisi perfettamente concordanti colla teoria [1] noi non eravamo autorizzati a dubitare

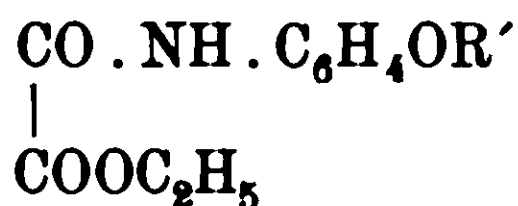
[1] *Ossalil p. amidofenolo* (loc. cit. pag. 624)

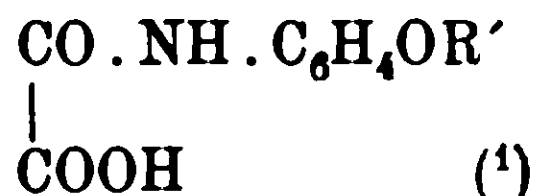
	Calcolato	%	Trovato
$C_6H_4\begin{cases}OH\\N<\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}\end{cases}$ non fonde neppure a 350°	58,89	C	59,15
	3,06	H	3,39
	8,59	N	8,80

Ossalil p. anisidina (loc. cit. pag. 627)

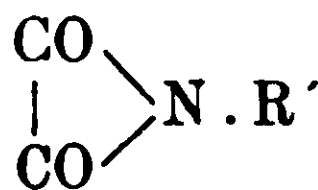
	Calcolato	%	Trovato
$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\N<\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}\end{cases}$ f. 115°	61,01	C	60,80
	3,90	H	4,20
	7,91	N	7,83

Ossalil p. fenetidina (loc. cit. pag. 628)

	Calcolato	%	Trovato
$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\N<\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}\end{cases}$ f. 110°	62,82	C	62,42
	4,71	H	4,90
	7,33	N	7,28

della loro autenticità sino a prova contraria, opperò ripetemmo la reazione dell'etere ossalico sopra i paramidofenoli, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione da lui indicate. Ma in tutte le numerose operazioni da noi eseguite ottenemmo costantemente tre prodotti: il primo in notevole quantità, insolubile nell'acqua, alcool, acido acetico, con un punto di fusione molto elevato, e che corrisponde ad una ossammide disostituita:

$$\begin{array}{l} CO.NH.C_6H_4.OR' \\ | \\ CO.NH.C_6H_4.OR' \end{array}$$

un secondo, solubile nell'acqua bollente, alcool, acido acetico, corrispondente all'etere dell'acido ossammico sostituito:

$$\begin{array}{l} CO.NH.C_6H_4OR' \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

ed un terzo finalmente (specie nella reazione colla fenetidina) che si trova nelle acque madri e che ha la composizione di un acido ossammico sostituito:

$$\begin{array}{l} CO.NH.C_6H_4OR' \\ | \\ COOH \end{array}$$ [1]

In nessun caso però avemmo i prodotti segnalati dal signor Wirths come derivati dell'ossimide:

$$\begin{array}{l} CO \diagdown \\ | \quad \rangle N.R' \\ CO \diagup \end{array}$$

Riferiamo perciò con qualche particolarità le reazioni che abbiamo ripetute *seguendo esattamente le indicazioni date dall'autore,* aggiungendovi inoltre alcune pruove per confermare la costituzione

(1) La formazione di questo acido venne dimostrata con il confronto cogli acidi descritti da Castellaneta, coll'analisi del sale di argento, e colla trasformazione di questo nell'etere corrispondente, mediante trattamento con ioduro di etile.

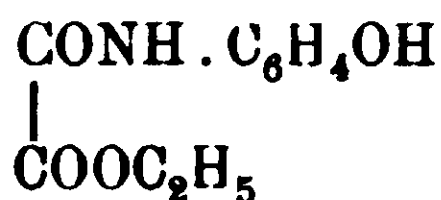
dei composti dal Wirths creduti ossimidici, nonchè le determinazioni cristallografiche eseguite su di essi dal Prof. E. Scacchi, affinchè non vi siano altri equivoci sopra queste sostanze.

I.

Azione dell'etere ossalico sopra il p. amidofenolo.

Ossalato dietilico e p. amidofenolo in rapporti molecolari, si scaldano in tubo chiuso per un' ora a circa 160°. Il prodotto della reazione, premuto fra carta, si esaurisce in apparecchio a ricadere con un miscuglio di acido acetico ed alcool che ne scioglie circa la metà. Dalla soluzione molto colorata, per distillazione del solvente e successivo raffreddamento, cristallizza una sostanza in aghi splendenti i quali con qualche cristallizzazione dall'alcool si ottengono scoloriti e puri.

All' analisi mostrano la composizione del p. ossifenilossammato etilico:

$$\begin{array}{l} CONH\,.\,C_6H_4OH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Infatti gr. 0,2685 di sostanza dettero gr. 0,5635 di CO_2 e gr. 0,1296 di H_2O.

Nella determinazione di azoto col metodo Kjeldahl, eseguita con gr. 0,1811 di sostanza, si ebbero i seguenti risultati:

$H_2SO_4\ \frac{N}{7}$ adoperato cc. 15

Iposolfito $\frac{N}{14}$ corrispondente . . . . cc. 30,00

" " occorso per saturare lo I messo in libertà dall'accesso di acido solforico . . . . " 17,40

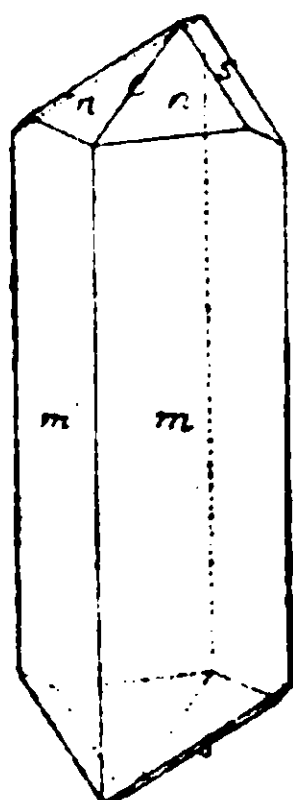
$H_2SO_4\ \frac{N}{14}$ saturato dall'NH_3 . . . . . . = cc. 12,6 che corrispondono a milligr. 12,6 di azoto.

Ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{11}NO_4$
C	57,23	57,41
N	5,36	5,26
H	6,95	6,70

L'etere p. ossifenilossammico fonde dai 184° ai 185°, si scioglie nell'acqua bollente, nell'acido acetico e nell'alcool. Si presenta in cristalli trasparenti bruno-rossicci, con splendore vitreo, in forma di prismi rombici molto allungati e talvolta anche aciculari.

Sistema cristallino: *monoclino.*

Fig. I.

a : b : c = 0,81902 : 1 : 65750,

β = 84°23′

Forme osservate:

a = (100), m = (110), n = (112), s = (011), e = (102), quest'ultima rinvenuta solo come sfaldatura.

Combinazioni rinvenute: mns (fig. I), mnsa.

Zona riscontrata: [m′ns].

Angoli		Calcolati	Medie	Misurati n	Limiti
mm′	= 110 : 1$\bar{1}$0	*	78°22′	8	78°13′-78°32′
am	= 100 : 110	39°11′	39 20	1	—
mn	= 110 : 112	*	59 14	4	59 11 -59 17
m″s	= $\bar{1}$10 : 011	73 35	74 04	1	—
m″n	= $\bar{1}$10 : 112	*	98 56	4	98 55 -98 58
ms	= 110 : 011	65 50	65 44	1	—
nn′	= 112 : 1$\bar{1}$2	32 45	32 56	1	—

I cristalli molto raramente mostrano terminazioni distinte e con facce che possono dare misure soddisfacenti.

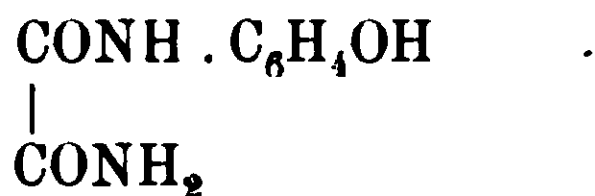
Da un grandissimo numero di cristalli esaminati si sono ottenute solo le poche misure riportate nel quadro dato di sopra, e quindi le costanti dedotte sono da ritenersi solo come approssimative. Le migliori immagini sono date dalle facce *m*.

Sfaldatura molto facile, ma poco distinta, secondo e = (102), non riscontrata come faccia dei cristalli.

Il simbolo risultò dall'angolo me = 110 : 102, calcolato = $69^0 40'$ e misurato = $69^0 46'$ (media di 7 misure variabili da $69^0 05'$ a $70^0 27'$); ed inoltre dall'essere detta faccia nella zona [nn'].

Sulle facce *m* furono riscontrate estinzioni ottiche obblique ai loro spigoli di combinazione.

La costituzione di questo etere si dimostra facilmente scaldandolo per qualche ora a 100^0-105^0 in tubo chiuso con acido cloridrico concentrato, poichè si scompone nettamente in cloridrato di p. amidofenolo, che cristallizza nel tubo col raffreddamento, in acido ossalico e cloruro di etile che si riconoscono dalle loro proprietà caratteristiche; inoltre la presenza del gruppo etilico si dimostra perchè fornisce alcool nella saponificazione con potassa, e perchè trattato in soluzione alcoolica con ammoniaca concentrata dà la *p. ossifenilossammide:*

$$\begin{array}{l} CONH\,.\,C_6H_4OH \\ | \\ CONH_2 \end{array}$$

Questa sostanza, non ancora descritta nella letteratura, si depone dopo qualche tempo sotto forma di un precipitato voluminoso costituito da aghi setacei, incolori, leggerissimi, che verso i 266^0 anneriscono sublimando.

Una determinazione di azoto effettuata col metodo di Kjeldahl sopra gr. 0,1645 di sostanza dette i seguenti risultati:

$H_2SO_4 \frac{N}{7}$ impiegato cc. 15.

Iposolfito $\frac{N}{14}$ corrispondente . . . . cc. 30, 0

" " occorso per saturare lo I messo in libertà dall'eccesso di acido. " 4, 3

$H_2SO_4 \frac{N}{14}$ saturato dall'NH_3 . . . . cc. 25, 7 corrispondenti a millig. 25,7 di azoto.

Ossia in 100 parti:

Trovato	Calcolato per $C_8H_8N_2O_3$
15,62	15,55

L'etere p. ossifenilossammico, che non venne ottenuto nè da Castellaneta, nè dal Wirths, forse perchè entrambi lavavano con alcool il prodotto della reazione onde asportare il p. amidofenolo e l'ossalato dietilico inalterati, si discosta grandemente dal composto descritto dal Wirths come ossalil-p-amidofenolo, il quale, secondo l'A., non fonderebbe neppure a 350°.

Una sostanza che presenta questi caratteri (sublima sopra 280°, fonde se scaldata rapidamente sopra lamina di platino) effettivamente costituisce la porzione insolubile in alcool ed acido acetico del prodotto della reazione originale; ma essa non è altro che la di-p-ossifenilossammide già descritta da Castellaneta [1].

Infatti tutta la porzione rimasta indisciolta nell'alcool ed acido acetico della reazione primitiva venne ancora esaurita cogli stessi solventi sino a che questi non estraevano più che piccole quantità di sostanza, indi il residuo insolubile venne seccato ed analizzato coi seguenti risultati:

gr. 0,2305 di sostanza hanno dato gr. 0,5226 di CO_2 e gr. 0,0986 di H_2O;

gr. 0,1742 di sostanza trattati col metodo di Kjeldahl fornirono tanta ammoniaca da saturare cc. 17,5 di H_2SO_4 $\frac{N}{14}$ corrispondenti a milligr. 17,5 di azoto.

Ossia in 100 parti di sostanza:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{12}N_2O_4$
C	61,83	61,76
H	4,75	4,41
N	10,04	10,29

A maggior conferma della sua costituzione, questa ossammide disostituita venne trasformata nella di-p-etossifenilossammide fus. 256°-258°, già descritta da Castellaneta, mediante riscaldamento in tubo chiuso a 110° con 2 mol. di potassa alcoolica e 2 mol. di ioduro di etile.

---

[1] Castellaneta. Azione dell'acido ossalico e malonico sopra il p. amidofenolo ed i suoi eteri. Gazz. Chim. 1895.

II.

Azione dell' etere ossalico sopra il p.amidofenmetolo.

p. Anisidina ed etere ossalico, in quantità equimolecolari si scaldano in tubo chiuso per un' ora alla temperatura di 160°-170°.

Il prodotto della reazione, compresso fortemente fra carta, viene esaurito con acqua bollente, da cui per raffreddamento cristallizza in lunghi aghi bianchi, leggieri, il p. metossifenilossammato etilico.

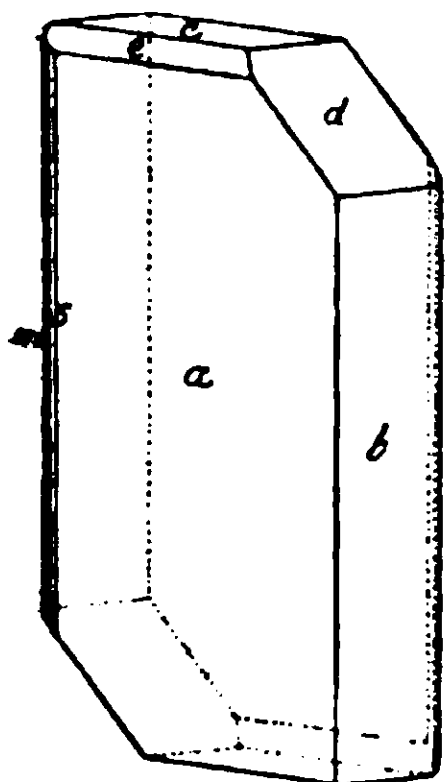
Una seconda cristallizzazione dall'acqua bollente fornisce il prodotto con un grado di sufficiente purezza.

Neil' analisi si ottennero i seguenti risultati:

gr. 0,2427 di sostanza dettero gr. 0,5262 di CO_2 e gr. 0,1318 di H_2O.

gr. 0,1698 di sostanza, trattati col metodo di Kjeldahl, fornirono tanta ammoniaca da saturare cc. 11,0 di H_2SO_4 $\frac{N}{14}$ corrispondenti a milligr. 11 di azoto; ossia in 100 parti

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{13}NO_4$
C	59,13	59,19
H	6,03	5,83
N	6,47	6,27

Fig. 2.

Il p. metossifenilossammato etilico fonde dai 108° ai 109°, si scioglie nell' acqua bollente, nell' acido acetico, nell' alcool da cui col raffreddamento si depone in cristalli incolori, dotati di splendore vitreo, in forma di prismi compressi alquanto allungati.

Sistema cristallino: *triclino.*

$$a : b : c = 1,61646 : 1 : 1,19475$$

$$\alpha = 95^\circ 44' 54'', \ \beta = 86^\circ 08' 15'', \ \gamma = 96^\circ 18' 43''.$$

Forme osservate:

a = (100), b = (010), c = (001), d = (011), e = (101), m = $(1\bar{1}0)$, s = $(2\bar{1}0)$

Combinazioni rinvenute:

abcd, abcde, abcdems (Fig. 2)

Zone riscontrate: [aec], [basm], [bdc], [dem].

angoli	calcolati	medie	misurati *n*	limiti
ac = 100 : 001	*	93°16′	6	93°04 - 93°24′
ce = 001 : 101	37°38′	37 39	2	37 16 - 38 01
ab = 100 : 010	*	84 02	5	83 52 - 84 16
as = 100 : $2\bar{1}0$	41 21	41 22	4	41 14 - 41 32
am = 100 : $1\bar{1}0$	*	62 43	5	62 07 - 62 54
bc = 010 : 001	*	84 38	6	84 28 - 84 43
ed = 001 : 011	47 02	47 02	3	46 59 - 47 05
bd = 010 : 011	*	37 36	5	37 29 - 37 56
dm = 011 : $\bar{1}10$	46 45	46 43	1	— —
de = 011 : 101	53 56	54 02	1	— —
em = 101 : $1\bar{1}0$	79 19	79 24	2	79 17 - 79 31
be = 010 : 101	81 54	81 59	1	— —
ds′ = 011 : $\bar{2}10$	60 30	60 44	1	— —
es = 101 : $2\bar{1}0$	68 20	68 39	1	— —
ad = 100 : 011	87 37	87 47	5	87 35 - 88 02

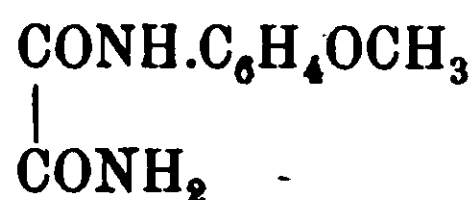
I cristalli nei casi più frequenti si mostrano terminati dalle facce *a*, *b*, *d*, *c*, *e* e di esse la prima è sempre la più estesa e le ultime due possono indifferentemente essere l'una maggiore dell'altra. Le altre due facce *m* ed *s* si presentano molto meno frequentemente e sono appena percettibili. Le migliori immagini al goniometro sono date dalle facce *a*, *b*, *c*, *d*.

Sfaldatura alquanto facile parallela ad *a*.

Sulle facce *a* e *b* si riscontrano estinzioni ottiche oblique ai loro spigoli di combinazione. Alla luce convergente sulla faccia *a* si scorge la traccia di un asse ottico inclinato di circa 32° (luce gialla) alla luce normale di detta faccia.

L' etere p. metossifenilossammico scaldato con acido cloridrico in tubo chiuso a 105°-110° subisce una decomposizione analoga al precedente etere p. ossifenilossammico; colla potassa concentrata fornisce alcool etilico ed il sale potassico; coll' ammoniaca alcoo-

lica dà un voluminoso precipitato bianco di *p. metossifenilossammide*:

$$\begin{array}{l} CONH.C_6H_4OCH_3 \\ | \\ CONH_2 \end{array}$$

Questa sostanza, non ancora descritta, è poco solubile nell'acqua anche bollente, si scioglie invece nell'alcool da cui col raffreddamento si depone in leggieri fiocchi bianchi fondenti a 241°.

Gr. 0,1637 di sostanza, analizzati secondo Kjeldahl, fornirono tanta ammoniaca da saturare cc. 23,2 di $H_2SO_4 \frac{N}{14}$ corrispondenti a milligr. 23,2 di azoto.

Ossia in 100 parti:

trovato	calcolato per $C_9H_{10}N_2O_3$
14,17	14,43

III.

Azione dell' etere ossalico sopra il p. amidofenetolo.

Similmente alle due precedenti reazioni la p. fenetidina e l'etere ossalico nel rapporto dei loro pesi molecolari si fanno reagire in un tubo chiuso per un'ora a 160°. Il prodotto premuto fortemente fra carta, si esaurisce con acqua bollente, dalla quale, col raffreddamento cristallizza abbondantemente in grandi lamine esagonali splendenti. Si purifica ricristallizzandolo dall'acqua e dall'alcool.

Nell'analisi si ottennero i seguenti risultati:

I. *Cristallizzato dall' acqua*:

gr. 0,2483 di sostanza dettero gr. 0,5511 di CO_2 e gr. 0,1463 di H_2O.
gr. 0,2452 trattati col metodo Kjeldahl fornirono una quantità di ammoniaca corrispondente a cc. 14,85 di $H_2SO_4 \frac{N}{14}$, ossia milligrammi 14,85 di azoto.

II. *Cristallizzato dall' alcool:*

gr. 0,2470 di sostanza dettero gr. 0,5501 di CO_2 e gr. 0,1438 di H_2O.

Ossia in 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{15}NO_4$
	I.	II.	
C	60,53	60,74	60,75
H	6,54	6,46	6,32
N	6,05	—	5,90

Il p. etossifenilossammato etilico f. a 108°-110°. Si scioglie nell' acqua bollente, acido acetico, alcool da cui si ottiene col raffreddamento o per lenta evaporazione in cristalli trasparenti più o meno giallicci o brunicci, con forte splendore vitreo, in forma di grosse tavolette rombiche o esagonali.

Sistema cristallino: *monoclino.*

$$a : b : c = 1,32727 : 1 : 0,95580$$

$$\beta = 87^{0}44'46''.$$

Forme osservate:

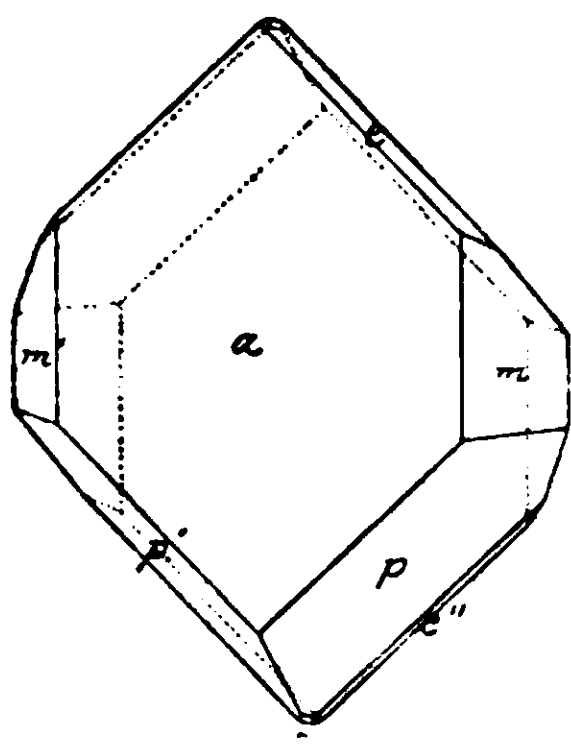
a = (100), b = (010), m = (110), e = (011), s = $(10\bar{2})$, n = (211), p = $(11\bar{1})$.

Combinazioni rinvenute:

apm, apme, apmes (Fig. 3), apmesnb.

Zone riscontrate:

[amb], [nme′′]. [pe′′n′′], [p′se′′], [ebe′′′].

Fig. 3

angoli	calcolati	medie	misurati n	limiti
am = 100 : 110	52°59′	52°59′	7	52°41′ - 53°12′
bm = 010 : 110	37 01	36 59	2	36 50 - 37 08
mm″ = 110 : $\bar{1}10$	*	74 02	11	73 54 - 74 12
pu″ = $11\bar{1}$: $\bar{2}1\bar{1}$	73 10	73 11	1	— —
pe″ = $11\bar{1}$: $01\bar{1}$	27 51	27 52	9	27 36 - 28 07
ap = 100 : $11\bar{1}$	63 47	63 43	9	63 28 - 63 59
ae = 100 : 011	88 22	87 59	1	— —

angoli	calcolati	medie	misurati n.	limiti
as $= 100:10\bar{2}$	72°12′	72°09′	2	72°04′-72°14′
em″ $= 011:\bar{1}10$	*	57 42	6	57 19 -57 52
en′ $= 011:2\bar{1}1$	87 03	87 05	1	— —
mp $= 110:11\bar{1}$	40 27	40 31	4	40 23 -40 37
em $= 011:110$	55 21	55 24	6	55 10 -55 33
mp′′ $= 110:\bar{1}11$	76 46	76 50	2	76 42 -76 58
ee′ $= 011:0\bar{1}1$	*	87 22	7	87 20 -87 31
be $= 010:011$	46 19	46 25	1	— —
p′n″ $= 1\bar{1}\bar{1}:\bar{2}1\bar{1}$	107 10	107 16	1	— —
ps $= 11\bar{1}:10\bar{2}$	41 11	41 17	4	40 59 -41 32
e″s $= 01\bar{1}:10\bar{2}$	47 12	47 08	1	— —
p′e″ $= 1\bar{1}\bar{1}:01\bar{1}$	88 24	88 20	5	88 09 -88 28
pp′ $= 11\bar{1}:1\bar{1}\bar{1}$	76 36	76 39	4	76 29 -76 59

Le facce *a*, *m* e *p* sono quelle che non mancano mai, e la prima di esse è sempre la più estesa; le facce *b*, *s* ed *n* si mostrano raramente e sono sempre piccolissime. Le facce che meglio si prestano alle misure goniometriche sono *m* ed *e*; le *a* e *p*, quantunque molto splendenti, sogliono presentare le loro superficie con leggiere ineguaglianze che rendono le immagini riflesse poco precise.

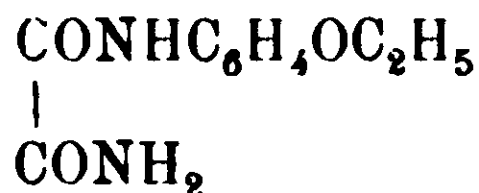
Sfaldatura non osservata.

Piano degli assi ottici perpendicolare al piano di simmetria.

Bisettrice acuta nel piano di simmetria ed inclinata di circa 72° (luce gialla) con l'asse *c* nell'angolo β ottuso.

Sulla faccia *a* si scorge solo la parte centrale della figura di interferenza.

L'etere p.etossifenilossammico distillato con soluzione acquosa di potassa fornisce alcool riconoscibile ai caratteri; con acido cloridrico in tubo chiuso a 105°-110° dà cloridrato di p. fenetidina, cloruro di etile, ed acido ossalico; coll'ammoniaca alcoolica dà la *p. etossifenilossammide* (1):

$$\begin{array}{l} CONHC_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ CONH_2 \end{array}$$

(1) Questo composto, come pure il p.etossifenilossammato etilico, venne ottenuto dalla Aktiengesellschaft für Anilinfarbenfabrikation — Patentanmeldung vom 13, 6, 1884.

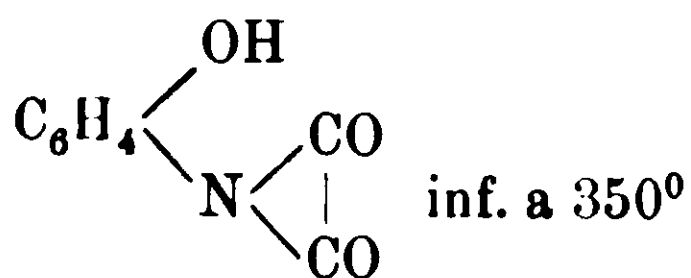
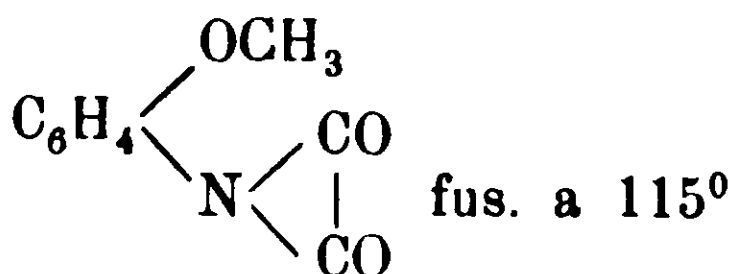
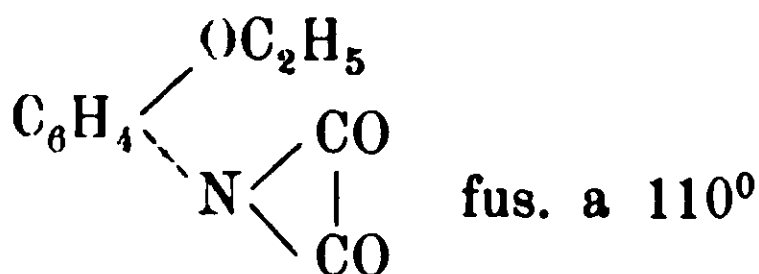
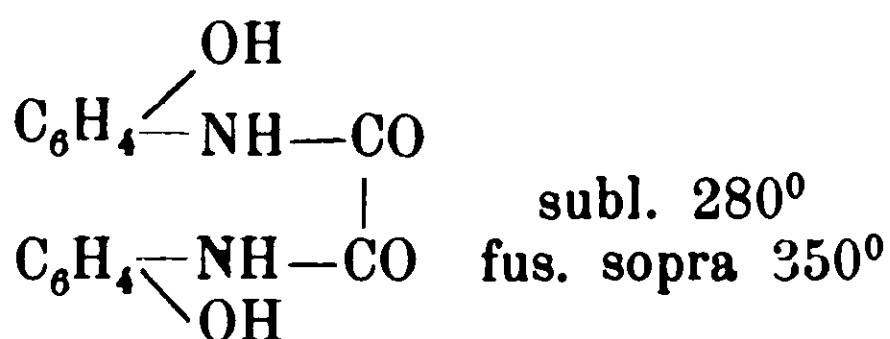
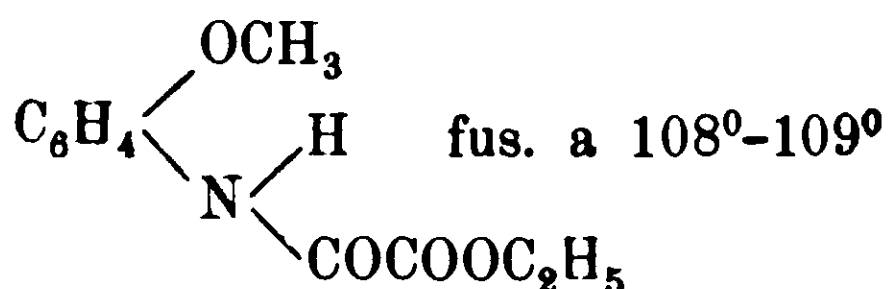
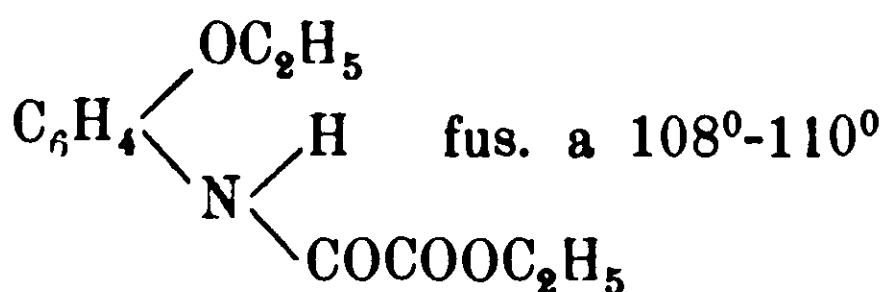
che si depone sottoforma di fiocchi bianchi leggerissimi solubili nell' alcool caldo, fusibili a 241°5.

Gr. 0,1586 di questa sostanza analizzata col metodo di Kjeldahl forniscono tanta ammoniaca da saturare cc. 21,4 di $H_2SO_4 \frac{N}{14}$ corrispondenti a milligr. 21,4 di azoto.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}N_2O_3$
N	13,49	13,46

In conclusione i composti descritti dal Dr. Wirths

come:		sono invece:	
ossalil-p-amidofenolo		*di-p-ossifenilossammide*	
$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ N \begin{cases} CO \\ \vert \\ CO \end{cases} \end{cases}$	inf. a 350°	$\begin{matrix} C_6H_4 \begin{cases} OH \\ NH-CO \end{cases} \\ \vert \\ C_6H_4 \begin{cases} NH-CO \\ OH \end{cases} \end{matrix}$	subl. 280° fus. sopra 350°
ossalil-p-anisidina		*p. metossifenilossammato etilico*	
$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ N \begin{cases} CO \\ \vert \\ CO \end{cases} \end{cases}$	fus. a 115°	$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ N \begin{cases} H \\ COCOOC_2H_5 \end{cases} \end{cases}$	fus. a 108°-109°
ossalil-p-fenetidina		*p. etossifenilossammato etilico*	
$C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ N \begin{cases} CO \\ \vert \\ CO \end{cases} \end{cases}$	fus. a 110°	$C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ N \begin{cases} H \\ COCOOC_2H_5 \end{cases} \end{cases}$	fus. a 108°-110°

E dopo questo non sarebbe forse fuori di luogo che lo stesso signor Dr. Wirths volesse rivedere da sè anche quelle altre parti del suo lavoro, i cui risultati non furono già da altri pubblicati.

Napoli. Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica della R. Università.

Sulla propilftalide e sua scissione per opera degli alcali caustici;

Nota di PIETRO GUCCI.

(Giunta il 25 aprile 1898).

In continuazione al mio studio *Sulla scissione delle ftalidi alchiliche per azione degli alcali caustici* (¹), mi era proposto di vedere se la dipropilftalide si scindesse in acido benzoico e dipropilchetone (eptan4one, butirrone); ma non essendo nota la dipropilftalide, cercai di prepararla con metodo analogo a quello seguito da Kothe (²) per la dimetil- e la dietilftalide e da me già praticato. A tale scopo, per ogni preparazione, mischiai intimamente gr. 20 di anidride ftalica (boll. a 275-276°, B = 730) con gr. 50 di polvere di zinco privata il meglio possibile, dell'ossido e dell'umidità. Introdussi il miscuglio in un palloncino munito di refrigerante a riflusso e vi aggiunsi gr. 50 di joduro propilico normale (boll. a 101-105°) seccato col cloruro calcico di recente fusione. Applicai al refrigerante bolle ad acido solforico e scaldai a bagnomaria.

Si svolsero gas infiammabili e si raccolsero nelle bolle, esano e prodotti bollenti a più alta temperatura.

In dieci ore la reazione era compiuta. Applicando la chiusura a mercurio e scaldando il palloncino con soluzione satura di cloruro di sodio, la reazione si compiva in breve, però maggiore era la formazione dei gas e degli altri prodotti a scapito del rendimento. Non trovai neppure conveniente di operare con quantità maggiori d'ingredienti.

La massa contenuta nel palloncino, cavernosa e friabilissima a freddo, fu polverizzata e sottoposta alla distillazione in corrente di vapore, la quale procedè come per le altre due ftalidi summenzionate.

La sostanza, estratta coll' etere dal distillato e seccata col cloruro calcico, costituiva un olio giallognolo simile alla dietilftalide

(¹) Rendiconti Lincei, vol. I, 1892, 2° sem., serie 5ª, pag. 260.
(²) Ann. 248-67.

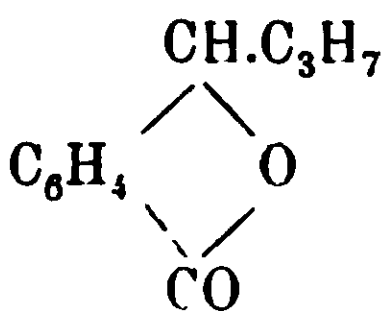
di Kothe, ma un po' più denso. Ogni preparazione me ne forniva, in media, due grammi.

Era assai difficile distillarla a pressione ridotta, poichè sussultava ad ogni istante malgrado i soliti artifizi. Sotto 220 mm. di pressiono cominciava a distillare verso 238°, ma la più gran parte passava a 243-247° lasciando sempre un residuo bruno e denso. A pressione ordinaria invece (B = 735) distillava tranquillamente cominciando verso 285°, ma il più passava a 293-297°, lasciando un residuo nero semisolido.

Col ripetere le distillazioni, in ambo i casi si allontanavano sempre di più i limiti di temperatura, e la decomposizione avveniva con leggero sviluppo gassoso apprezzato, nel primo caso, per mezzo della pompa a mercurio e, nel secondo, con una bolla ad acqua.

I distillati, raccolti a 243-247° (B = 220) e a 293-297° (B=735), dettero all'analisi resultati simili. Le percentuali del primo risnltarono 73,99 per il C e 6,91 per l'H; e quelle del secondo 74,01 per il C e 6,91 per l'H: ben lontane da quelle della dipropilftalide che sono 77,06 per il C e 8,26 per l'H.

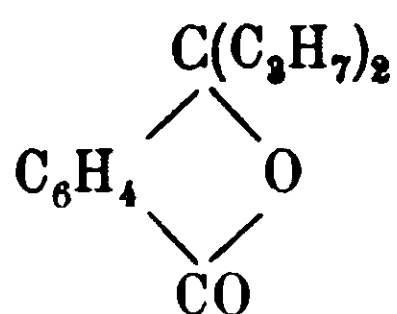
Le frazioni raccolte a temperature inferiori contenevano ancora meno carbonio.

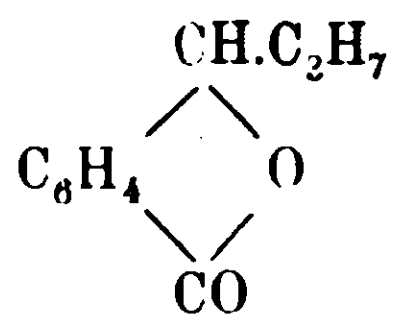
Tali resultati quindi deponevano più per la propilftalide

contenendo questa per cento parti 75,00 di C e 6,82 di H. E che si trattasse veramente di tal composto, sebbene assai impuro, veniva dimostrato dallo scindersi cogli alcali caustici in acido benzoico e aldeide butirrica, ottenendosi benzoato e butirrato alcalino con svolgimento d'idrogeno, come più innanzi è descritto.

Ora, potendo provenire la propil- dalla dipropilftalide con eliminazione di propano per opera dell'idrogeno nascente, che si svolge nella distillazione a vapore, cercai di sottrarre all'azione di quest'idrogeno la dipropilftalide, che, analogamente alla dimetil- e alla dietilftalide poteva essersi formata. A tale scopo trattai, fino ad

esaurimento, con etere distillato sul sodio il prodotto della reazione fra l'anidride ftalica, lo zinco e il joduro propilico, dopo averlo rapidamente frantumato; svaporai l'etere e sottoposi il residuo alla distillazione col vapor d'acqua; ma il prodotto risultò identico all'altro, come potei rilevare colla distillazione frazionata e coll'analisi elementare.

Durante la distillazione a vapore, fatta con apposito apparecchio, non potei apprezzare svolgimento di gas, che avrebbe dovuto essere propilene se la dipropil- fosse passata allora a propilftalide. Ora, la reazione fra l'anidride ftalica, lo zinco e il joduro propilico, pei piccoli rendimenti che dà, è evidentemente complicata, e non si può dire con sicurezza quale sia il meccanismo secondo cui si compie; tuttavia, tenuto conto che con analogo processo si ottengono la dimetil- e la dietilftalide e che v'ha tendenza a distaccarsi il propilene come più oltre è indicato, potrebbe forse affacciarsi anche l'ipotesi che nel caso presente si sia formata dapprima la ftalide dipropilica

$$
\begin{array}{ccc}
 & C(C_3H_7)_2 & \\
 / & & \backslash \\
C_6H_4 & & O \\
 \backslash & & / \\
 & CO &
\end{array}
$$

e che questa poi sia passata a ftalide monopropilica

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH.C_2H_7 & \\
 / & & \backslash \\
C_6H_4 & & O \\
 \backslash & & / \\
 & CO &
\end{array}
$$

perdendo propilene.

Cercai di scoprire il propilene nell'acido solforico delle bolle trasformandolo coll'acqua a caldo, come insegna Berthelot [1], in alcool isopropilico, ma per i vari prodotti sciolti dall'acido solforico non ebbi resultati attendibili.

Tenterò la preparazione della dipropilftalide, con metodo ana-

(1) J. 1855, 611.

logo a quello con cui Wischin [1] preparò la dietilftalide, cioè col bicloruro di ftalile e lo zinco propile.

Visto che colla distillazione non era possibile depurare la sostanza, cercai, ma senza resultato, di farla cristallizzare, prima raffreddando con miscugli frigoriferi, e poi lasciando in riposo al freddo invernale, sia le varie porzioni di essa raccolte colla distillazione frazionata, sia il prodotto grezzo dopo averlo scaldato moderatamente nel vuoto e seccato col cloruro di calcio.

Il prodotto distillato a pressione ridotta conteneva ftalide, e l'altro, distillato a pressione ordinaria, ftalide e anidride ftalica cui asportai colla potassa e da questa estrassi coll'etere, previa acidificazione coll'acido cloridrico.

Il residuo etereo proveniente dal primo prodotto non reagiva affatto col carbonato sodico e cristallizzava nell'acqua calda in aghetti scolorati fusibili a 73^0 come la ftalide e come questa essi emanavano a caldo l' odora che ricorda, in qualche modo, quello delle mandorle amare; mentre il residuo etereo proveniente dall'altro prodotto si scioglieva parzialmente nel carbonato sodico con sviluppo di biossido di carbonio; e dalla soluzione sodica, acidulata con acido cloridrico, si separò l'acido ftalico che, dopo averlo fatto cristallizzare nell' acqua e seccato, si fondeva a 182-183^0 e poco al di sopra perdeva l'acqua lasciando l'anidride la quale si fondeva a 128–129^0 e colla resorcina dava la fluoresceina. La parte insolubile nel carbonato sodico era la ftalide che cristallizzata nell'acqua e seccata nel vuoto si fondeva a 73^0.

L'anidride ftalica più volte si è cristallizzata nelle prime porzioni del distillato, in quelle raccolte fra 285–293^0.

Più lenta procede la distillazione, tanto maggiore è la quantità sia della ftalide, distillando a pressione ridotta, sia di essa e dell'anidride ftalica, distillando a pressione ordinaria, che si ritrovano nei prodotti.

La ftalide potrebbe provenire dalla propilftalide per eliminazione di propilene sotto l'azione del calore e appunto il gas, che si svolge nella distillazione della propilftalide, brucia con fiamma luminosa similmente all' etilene e si combina a freddo col bromo formando una materia oleosa, che però non ho potuto riconoscere

(1) Ann. 143-262.

come bibromopropilene per la sua troppa esiguità. La ftalide poi secondo Goldschmidt [1] sopra 285° si trasformerebbe parzialmente in biftalile e di questo, sublimandosi all'aria, si decomporrebbe una parte in anidride ftalica ed altri prodotti [2]. Ma io, fin'ora, non bo potuto afferrare il biftalile.

Ora, quella deficienza del carbonio e anche dell'idrogeno, rispetto alla composizione della propilftalide, poteva ossere, almeno in parte, giustificata dalla presenza della ftalide, o di essa e dell'anidride ftalica nei campioni analizzati essendo le loro percentuali, in carbonio e idrogeno, assai più basse di quelle della propilftalide (per 100 parti: ftalide 71,64 di C e 4,47 di H; anidr. ftalica 64,86 di C e 2,70 di H); così raccolsi insieme i prodotti, circa gr. 5, già sbattuti colla soluzione di potassa e li lavai con acqua fino a scomparsa dell'alcalinità dopo, però, averli sciolti in poco etere perchè talquali si emulsionavano. Scacciato l'etero a bagnomaria, scaldai il residuo a 150°, prima a pressione ordinaria e poi nel vuoto finchè più nulla in apparenza si volatilizzava. Oltre àcqua, distillò un pochino di un liquido scolorato con odore aromatico differente da quello della sostanza. Il prodotto però, in seguito al riscaldamento, era tornato a contenere minime quantità di ftalide, tuttavia, dopo averlo tenuto sul cloruro calcico di recente fusione, lo sottoposi all'analisi elementare e n'ebbi i seguenti resultati:

gr. 0,2872 di sostanza dettero gr. 0,7837 di CO_2 e gr. 0,1829 di H_2O.

	per $C_{11}H_{12}O_2$ (propilftalide) calcolato	trovato
C %	75,00	74,37
H	6,82	7,07

Quanto alla scissione in acido benzoico e aldeido butirrica, operai come appresso: introdussi in un palloncino, munito di refrigerante e di un collettore con tubo a svolgimento di gas, gr. 0,5 del prodotto distillato a 293-297° con gr. 2 di soda all'alcool, e scaldai aggiungendo acqua tanto che la soda si fondesse verso

[1] Mon. für Chemie 16-18.

[2] Beilstein 1896, voi II, pag. 1816.

150°. Quando la temperatura del bagno fu verso 200°, cominciò a raccogliersi l'idrogeno, che bruciava nel modo caratteristico; la maggior parte si svolse quando il bagno fu a 250°. Sostituito un bagno di piombo e stagno, scaldai fino verso 350°, ma già a 300° era cessato ogni segno di reazione. Non si svolse che idrogeno e non distillò che acqua con goccioline di sostanza inalterata; anzi trovai che conviene scaldare molto lentamente affinchè di questa non siano trasportate quantità cospicue dal vapor d'acqua.

Sciolsi coll'acqua calda il residuo del palloncino e ne acidulai il soluto, che era giallo brunastro, con acido cloridrico. Si separò l'acido benzoico e in pari tempo si manifestò intensissimo l'odore dell'acido butirrico. Esaurii con etere, ripresi poi il residuo etereo con acqua calda, decolorai con carbone animale e filtrai. Per raffreddamento si separò l'acido benzoico, che, raccolto alla pompa, lavato con acqua fredda e seccato nel vuoto, pesava gr. 0,15 e si fondeva a 120,5-121°. Dalle acque madri, estraendo con etere, ricavai altro acido benzoico, che, cristallizzato nell'acqua e seccato, pesava gr. 0,08 e si fondeva a 120-121°. Queste due frazioni, fatte sublimare insieme a 100-110°, fornirono l'acido fondente a 120,5-121,5°, come l'ac. benzoico puro, lasciando un tenue residuo brunastro contenente acido ftalico che colla resorcina mi fornì la fluoresceina.

Quest'acido ftalico, in così minima quantità, credo possa solo provenire dall'anidride ftalica contenuta nel prodotto trattato e anche dalla ftalide, in esso pure contenuta, la quale, come altra volta dimostrai [1], nelle condizioni descritte si ossida ad acido ftalico.

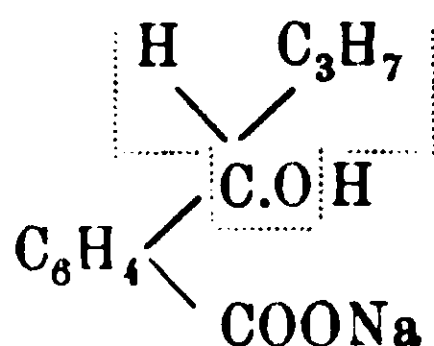
In altra esperienza impiegai gr. 0,3 di prodotto depurato colla potassa, però ripresi il residuo etereo coll'acqua di barite, precipitai poi l'eccesso della barite col biossido di carbonio, filtrai e lavai il carbonato. Dal liquido complessivo, svaporato a piccolo volume, precipitai con acido cloridrico diluito l'acido benzoico, che raccolto alla pompa, lavato e tenuto sull'acido solforico fino a peso costante, era gr. 0,13. Dalle acque madri, insieme a quelle di lavaggio, trattate con acido cloridrico dopo averle alcalizzate e concentrate assai, ne ricavai altro, che, lavato e seccato, pesava gr.

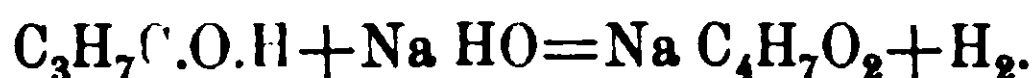
[1] Rendiconti Lincei, vol. I, 1892, 2° sem., serie 5ª, pag. 260.

0,04. In tutto gr. 0,17 (calcol. gr. 0,2). Queste due frazioni, fatte sublimare a 100-110°, lasciarono un tenuissimo residuo che dava appena sensibile la solita reazione dell'acido ftalico. Il sublimato si fondeva a 116-118° e dopo una seconda sublimazione, a 120-121 gradi.

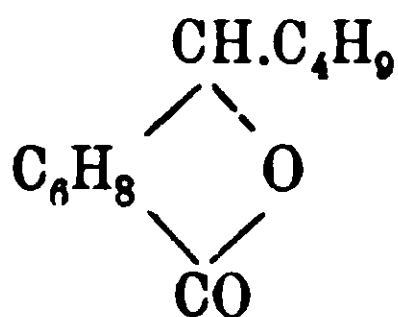
Alcune gocce poi delle acque madri dell'acido benzoico, che avevano odore pronunziatissimo d'acido butirrico, bastavano per dare, molto intenso, l'odore caratteristico di ananasso scaldandole con alcool ed acido solforico.

Dunque l'ortoossibutilbenzoato sodico, che si forma per l'azione della soda sulla propilftalide, si scinde, può dirsi quantitativamente, in bezoato sodico e aldeide butirrica secondo lo schema:

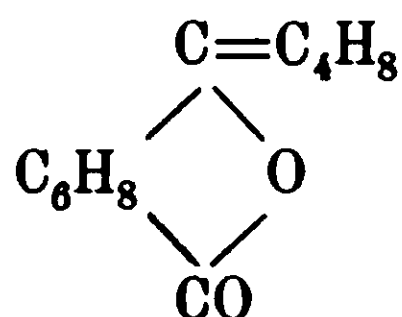
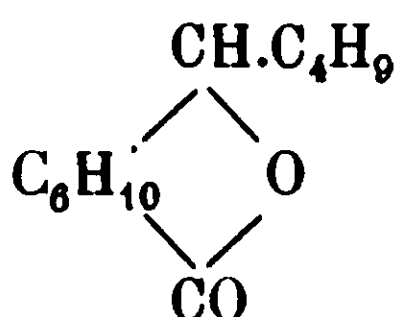
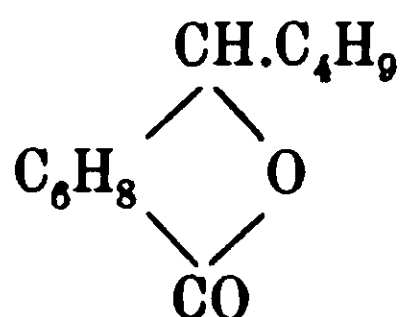
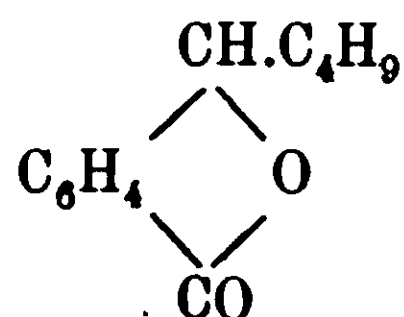
$$\begin{array}{ccc} & H \quad C_3H_7 & \\ & \diagdown \diagup & \\ & C.O\,H & \\ C_6H_4 \!\!\!\!& \diagup \quad \diagdown & \\ & & COONa \end{array}$$

e l'aldeide poi, colla soda eccedente, si ossida ad acido butirrico, secondo l'equazione:

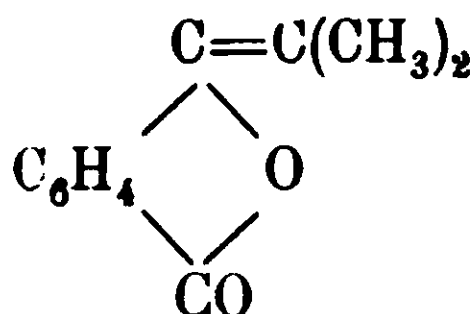
$$C_3H_7C.O.H + Na\,HO = Na\,C_4H_7O_2 + H_2.$$

Sostituendo la potassa alla soda non ho riscontrato di diverso che la formazione di quantità più sensibili d'acido ftalico.

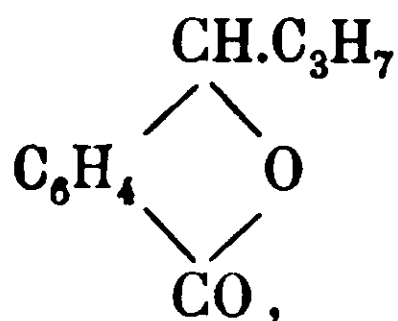
Mentre accudiva alla depurazione del mio prodotto, comparve sui Rendiconti della R. Acc. dei Lincei [1] la Nota di G. Ciamician e P. Silber *Sui principî aromatici dell'essenza di sedano*, in cui gli autori fanno rilevare che le ftalidi monoalchiliche hanno, in vario grado, l'odore del sedano indipendentemente dal grado di saturazione dell'anello esatomico fondamentale, come la sedanolide (tetraidrobutilftalide)

$$\begin{array}{ccc} & CH.C_4H_9 & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ C_6H_8 & & O \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & CO & \end{array}$$

[1] Vol. VI, 1879, 1° sem., serie 5ª, fasc. 11.

e l'anidrido dell'acido sedanonico

$$C_6H_8 \begin{array}{c} C{=}C_4H_8 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \qquad O \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{array}$$

da loro rinvenute nell'essenza di sedano e qualificate come i principî aromatici di essa; e la serie:

esaidrobutiiftalide — tetraidrobutilftalide — butilftalide

Inoltre fanno menzione dell'isopropilidenftalide di Roser

$$C_6H_4 \begin{array}{c} C{=}C(CH_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \qquad O \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{array}$$

e massime del suo prodotto d' idrogenazione, a cui dicono spetti probabilmente la formula

$$C_6H_4 \begin{array}{c} CH.C_3H_7 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \qquad O \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO, \end{array}$$

come composti dotati di un odore che ricorda quello dell'essenza di sedano.

Anche la propilftalide da me ottenuta, specialmente stropicciata fra le dita, ha un odore assai intenso che ricorda subito quello del sedano.

Mi sono messo a studiare l' azione del joduro isopropilico sull'anidride ftalica in presenza di polvere di zinco.

Siena. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Azione del tetrossido d'azoto sui nitrosofenoli; nota di R. OLIVERI TORTORICI.

(*Giunta il 28 aprile 1898*).

Le esperienze di cui do breve notizia nella presente memoria, furono iniziate nella speranza di eliminare dalle chinonossime l'isonitrosogruppo, e di sostituirvi il complesso N_2O_4 come avviene nella reazione fra ipoazotide e chetossime aromatiche (acetofenon-benzofenonossime) [1], o anche fra gl'isonitrosochetoni della serie grassa R.CO.C:NOHR′ [2] e lo stesso reattivo; cercavo quindi ottenere composti di questo tipo:

$$OC\left<\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}\right>C\left<\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right. \quad \text{ovvero} \quad OC\left<\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}\right>C=NO\underset{\displaystyle ONO_2}{|} .$$

Lo scopo prefissomi non fu raggiunto, però il risultato delle diverse esperienze conduce ad una conclusione che non mi sembra priva di interesse, e cioè:

Nella reazione fra ipoazotide e chinonossime, formansi costantemente dei dinitrofenoli, i cui nitrogruppi occupano sempre le posizioni orto e para rispetto all'ossidrile.

Le esperienze procedettero in modo pressochè identico pei di, versi composti studiati; l'isonitrosocorpo veniva sciolto o sospeso in etere, a seconda della maggiore o minore solubilità, e l'ipoazotide in soluzione d'etere assoluto e raffreddata a 0^0 vi si faceva gocciolare da imbuto a rubinetto, escludendo l'umidità.

La massa liquida assumeva subito una intensa colorazione bruna, che nel corso di 10 ore passava gradatamente al verde scuro-

(1) Scholl, Berichte, 1890, **23**, 3490.
(2) Ponzio, Gazz. Chim., 1897, **27**, 271.

poi al giallo rossastro o al giallo chiaro; si svolgeva frattanto un gas che fu raccolto e caratterizzato per biossido di azoto.

Il dinitrofenolo si ricavò per lo più dalla soluzione eterea per svaporamento del solvente, in qualche caso però, per la poca solubilità del dinitrocorpo formatosi, lo si ottenne come precipitato che fu separato per semplice filtrazione.

Il rendimento in dinitrofenolo quando si mettano a reagire quantità equimolecolari dei due corpi, è di circa il 50 % del teoretico, la purificazione del prodotto è riuscita per lo più facile.

Nitrosofenolo e tetrossido di azoto.

Furono impiegati gr. 10 di nitrosofenolo e gr. 30 di ipoazotide in soluzione eterea al 20 %. La reazione procedè nel modo accennato, il gas formatosi fu raccolto su potassa, avendo prima curato di scacciar l'aria dal palloncino mediante anidride carbonica. Dopo una notte di riposo la soluzione eterea, separata per filtrazione da un po' di prodotto inalterato che vi rimaneva sospeso, fu messa a distillare a b. m.; quindi durante l'eliminazione del solvente si separarono dei bei cristalli gialli che convenne separare per filtrazione prima di portare tutto a secco. Purificato per ulteriori cristallizzazioni dall'etere, il prodotto fu identificato pel dinitrofenolo (2,4) fusibile a 113-114°, solubile a caldo nell'acqua, volatile col vapor acqueo ecc. ecc.

All'analisi:

Gr. 0,0870 di sostanza fornirono cc. 11,1 di azoto alla temperatura di 15° e alla pressione di 765,5^{mm}.

Su 100 parti:

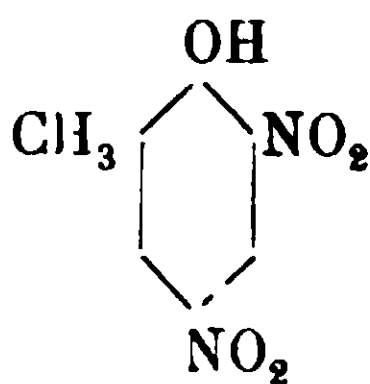
	Trovato	Calcolato per $C_6H_4O_5N_2$
Azoto	15,04	15,26

Quanto al gas svoltosi nella reazione, esso con ossigeno forniva ipoazotide, non manteneva la combustione, veniva completamente assorbito da soluzione satura di solfato ferroso. Per queste proprietà fu identificato come biossido di azoto [1].

[1] Il Dottor Ponzio nella memoria " Azione del tetrossido di azoto sugli isonitrosoche-

Nitroso-o-cresolo e ipoazotide.

Gr. 4 di nitrosocresolo, sciolti parzialmente in etere, (50 cc.) furono trattati con gr. 14 di soluzione eterea di ipoazotide al 20 %, corrispondente a gr. 2,6 di reattivo. Il dinitrocresolo si ottenne distillando il solvente a b. m. e raffreddando il residuo oleoso rossastro che si rapprese subito in massa cristallina. Per cristallizzazioni dall'alcool si ebbe il prodotto puro in bellissimi aghi gialli, fusibili nettamente a 85-86^0, corrispondenti in tutte le sue proprietà al dinitro-o-cresolo di cui Nölting e Salis [1] dimostrarono la costituzione:

```
        OH
       /\
  CH3 /  \NO2
     |    |
     |    |
      \  /
       \/
       NO2
```

Le seguenti determinazioni di azoto corrispondono esattamente alla composizione di questo corpo.

I. Gr. 0,0834 di sostanza fornirono cc. 10,2 di azoto alla pressione di 765^{mm} e alla temperatura di 12^0.

II. Gr. 0,1276 di sostanza fornirono cc. 15,6 di azoto a 15^0 e alla pressione di 761^{mm}.

Su 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_7H_7O_5N_2$
	I.	II.	
Azoto:	14,53	14,34	14,14

teni „ (Gazz. ch., 1896, **29**, 272) accenna a un gas incolore che si svolge durante la reazione, probabilmente protossido di azoto, che però non fu ulteriormente esaminato. Ora non è improbabile che anche in quel caso si tratti di biossido, e che per lo sviluppo gassoso molto lento non si riesca ad osservare la colorazione rossa che il gas dà a contatto con l'aria. In tal caso vi sarebbe una perfetta analogia tra l'andamento della reazione descritto dal Dott. Ponzio, e quello presentato dal nitrosofenoli.

[1] Berichte, **14**, 987.

Nitrosotimolo e ipoazotide.

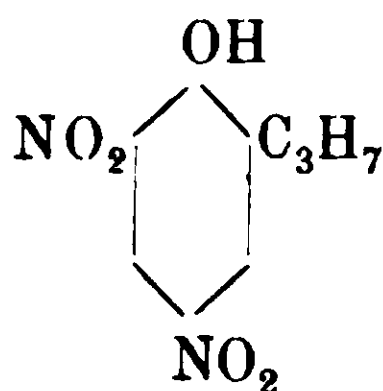
Si impiegarono gr. 20 di questo composto e gr. 20 di ipoazotide in soluzione al 20 %, cioè 4 gr. di reattivo. Il prodotto della reazione, un olio denso di color giallo rossastro, non si solidificò per raffreddamento con sale e neve; trattato però con ammoniaca diluita fornì il sale ammonico che fu purificato per cristallizzazioni dall'acqua ammoniacale ([1]). Dal sale ammonico puro ot-ottenni il dinitrotimol libero per azione dell'acido solforico molto diluito; si depositò come un olio chiaro che toccato con un agitatore di vetro si rapprese immediatamente in una massa cristallina, fu quindi ricristallizzato più volte dalla ligroina. Il prodotto puro, fusibile a 55° fornì all'analisi i seguenti risultati.

Gr. 0,0842 di sostanza fornirono cc. 8,2 di azoto alla temperatura di 12° e alla pressione di 764,6^{mm}.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{12}O_5N_2$
Azoto:	11,61	11,66

Risponde in tutte le sue proprietà al dinitrotimolo di Engelhardt e Latschinow:

OH
NO_2 C_3H_7
NO_2

Nitrosocarvacrolo e ipoazotide.

Il prodotto della reazione presentavasi come una massa bruna resinosa da cui per trattamento a caldo con solfuro di carbonio, fu facile eliminare la resina mentre si depositarono degli aghi

([1]) Engelhardt, Latschinow, Zeitschrift 1871, 261.

giallo chiari fusibili a 117°. Da gr. 5 di nitrosocarvacrolo impiegato, ottenni circa 2 gr. di prodotto puro.

Pel punto di fusione e pel complesso delle sue proprietà fu identificato pel dinitrocarvacrolo i cui nitrogruppi sono in posizione orto e para rispetto all'ossidrile.

All'analisi :

Gr. 0,1021 di sost. fornirono cc. 9,8 di azoto a 16° o a 768,7^{mm} di pressione.

Su 100 parti :

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{12}O_5N_2$
Azoto:	11,30	11,66

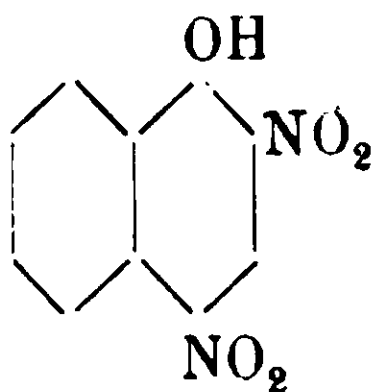
Nitrosonaftolo e ipoazotide.

Fu impiegato il 2(β)-nitrosonaftol(1) [β-naftochinonossima]. Sospeso per la massima parte in etere, in cui è poco solubile, e trattato con ipoazotide, si trasformò gradatamente in una sostanza giallo bruna, che dopo una notte di riposo fu raccolta su filtro e cristallizzata dall'alcool.

Presentavasi in aghi corti, di un bel giallo intenso, solubile nei diversi solventi organici, fusibile con decomposizione a 138°; fu perciò identificato pel dinitronaftolo di Martius [1] :

OH

NO_2

NO_2

All'analisi :

Gr. 0,0887 di sostanza fornirono cc. 9 di azoto a 11° e a 757^{mm} di pressione.

[1] Zeitschrift 1868, 80.

Su 100 parti :

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_6N_2O_5$
Azoto:	12,05	11,96

Le esperienze esposte furono ritenute sufficienti per stabilire ciò ch'è detto in principio della presente nota: però ho in corso alcune esperienze con le chinondiossime, le quali, forse, mi permetteranno di scegliere la più probabile fra le diverse interpretazioni che può avere questo regolare processo di nitrazione.

Palermo. Istituto Chimico della R. Università.

Metodo atto a scoprire l'olio di cotone aggiunto, anche in minime proporzioni, all'olio d'oliva e agli altri olii commestibili;

nota [1] di M. TORTELLI e R. RUGGERI.

(Giunta il 6 febbraro 1898).

Per constatare la presenza dell'olio di cotone nell'olio d'oliva e negli altri olii commestibili, bandite oramai quelle antiche reazioni empiriche, stabilite su delle colozioni mal definite, e dove interviene pel giudizio definitivo un coefficiente personale veramente eccessivo, i metodi che più utilmente si applicano sono quelli fondati sul principio ritrovato dal Bechi; vogliam dire, sulla facoltà che l'olio di cotone possiede di ridurre il nitrato d'argento in soluzione alcoolica.

Questo principio e più ancora il processo onde il Bechi lo poneva in atto per ricercare direttamente l'olio di cotone nelle mi-

(1) La Memoria di cui questa Nota riassume i risultati principali sarà pubblicata nel prossimo Volume degli " *Annali del Laboratorio Chimico Centrale delle Gabelle* ".

scele ([1]), sono stati soggetto di lunghe polemiche e di studii sperimentali copiosi: in fino a che, quel principio era posto in sodo, e il processo del Bechi veniva a conseguire la sua forma meglio efficace, dagli studii accurati della Commissiono scientifica nominata nel 1886 dal Ministero delle Finanze ([2]).

Tuttavia la reazione del Bechi, applicata pure colle norme fermate da questa Commissione, chi ha frequenza colle analisi degli olii che oggidì vanno in commercio sa che non può dirsi affatto sicura: imperocchè, se rivela evidentemente, sì come la detta Commissione attesta, il 10 od il 15 % di olio di cotone nelle miscele, essa ritrova pure olio di cotone là dove non è; avvenendo non infrequentemente di trovare degli olii d'oliva la cui genuinità non può venir revocata in dubbio, i quali dànno, e fortemente, la reazione del Bechi.

Quindi è nato che la reazione del Bechi, tutto che pregevole, segnatamente per la sua semplicità, si è a ragione tentato da molti, — tra cui van citati Milliau, Hehner, Stock, Pattinson, Ritsert, Wesson, Bishop e Ingé, — e in tante guise diverse, di modificare e perfezionare in questi ultimi anni.

Tra di queste modificazioni quella di presente più estimata e più in uso, si è la modificazione indicata dal Milliau ([3]). La quale ci rappresenta per vero un progresso notabile: stante che operando il Milliau sopra il nitrato d'argento, anzi che con l'olio istesso, come fa il Bechi, coi prodotti della saponificazione dell'olio, veniva di fatti ad eliminare la più parte di quelle impurezze e di quei caratteri accidentali che posson trovarsi in un olio; derivanti precipuamente o dal suolo e dal clima onde viene, o dallo stato di maturità del frutto con che fu fatto, o dal modo come fu estratto e purificato, o dallo irrancidimento patito; impurezze e caratteri accidentali che sono capaci di modificare le proprietà specifiche di un olio, e cui va riferita principalmente la causa che provoca la reazione del Bechi, e fa presumere presente olio di cotone anche là dove non c'è affatto.

(1) Vedasi: " Atti della R. Accademia dei Georgofili „; luglio 1886, Firenze.

(2) Vedasi: " Sul metodo atto a scoprire l'olio di cotone nelle miscele „; Conchiusioni della Commissione. Eredi Botta, 1887, Roma.

(3) Vedasi, nelle sue varie e progressive forme: " Moniteur Scientifique „, anno 1888, pagina 88; — " Bulletin de la Société d'encouragement „, pag. 123, 1889; — " Rapport sur les procédés pour reconnaître les falsifications des huiles d'olive „, 1895, Paris.

Perciò la reazione del Milliau recava quindi un progresso effettivo sulla reazione del Bechi. Se non che, per vero, anch'essa, com'è ben noto, riesce di sovente niente affatto affidante; e ciò segnatamente a cagione delle condizioni mal proprie, anzi infelici, nelle quali essa viene attuata ed osservata. Talchè salvo que' casi dove l'olio di cotone è presente in quantità forti, negli altri, le indicazioni che la reazione del Milliau ci fornisce appaiono sempre incerte; o sia che l'olio sul quale si esperimenta contenga in effetto piccola quantità di olio di cotone, o sia che questo vi faccia intieramente difetto.

Essendo, non pertanto, il principio posto in chiaro dal Bechi veramente caratteristico, e per ciò il più adatto a far rintracciare l'olio di cotone negli altri olii, noi siamo andati cercando un metodo nuovo per applicarlo, che fosse scevro di tutti gli inconvenienti notabili nei metodi precedenti. E siamo lieti di annunziare oggi, di aver raggiunto questo fine; di avere, cioè, ritrovato un metodo che mentre dall'una parte si chiarisce più sensibile di qualunque altro, sapendoci rivelare fin anco l'1 per cento di olio di cotone aggiunto agli olii commestibili, con una riduzione fortissima ed evidentissima, operantesi prontamente e nelle condizioni di temperatura meglio propizie; dall'altra svanisce ogni cagione di dubbio, in quanto che con esso non si ottiene nè pur l'ombra di riduzione del nitrato di argento mediante gli olii commestibili affatto privi di olio di cotone, tanto che si provino da soli, quanto che si sperimentano mescolati tra loro in qualsivoglia maniera.

Ecco il modo come si eseguisce il nostro metodo.

Si versano 5 grammi di olio dentro un matraccino, della capacità di 250$^{c.c.}$; e dopo di avervi aggiunti 30$^{c.c.}$ di una soluzione alcoolica di potassa (fatta sciogliendo 60 gr. di KOH in 1000$^{c.c.}$ di alcool a 90°), lo si chiude con un tappo di sughero attraversato da un tubo di vetro, lungo un 70$^{c.m.}$, piegato ad angolo ottuso e affilato alla sua estremità superiore; e quindi si pone su di un bagno maria bollente.

Dopo che la saponificazione è compiuta — ciò che avviene per solito entro circa 20 minuti, e si manifesta nella apparenza omogenea e limpida del liquido —, si leva il matraccino di sopra il bagno maria; e vi si versa, da prima, 2 o 3 goccie di fenolftaleina, e poi, mediante una pipetta, a goccia a goccia, quanta occorre

di una soluzione di acido acetico al 10 $^0/_0$ per neutralizzare esattamente il liquido: dopo di che si trasforma il sapone potassico in sapone di piombo.

Per operare questa trasformazione nelle condizioni meglio opportune, si mettono in un bicchiere di vetro sottile, della capacità di $^1/_2$ litro, 50$^{c.c.}$ di una soluzione di acetato neutro di piombo al 10 $^0/_0$, insieme a 250$^{c.c.}$ di acqua distillata, e si scalda: e quando il liquido ha levato il bollore, si toglie di sopra la fiamma e vi si versa tutto il contenuto del matraccino, sotto forma di un sottile filetto liquido, nel mentre che s'imprime e conserva al contenuto del bicchiere, un leggiero movimento rotatorio.

Fatto ciò si immerge il bicchiere nell'acqua corrente di una vaschetta (nella calda stagione, invece, si porrà in acqua mescolata a ghiaccio), e quivi si tiene, sempre mantenendo al liquido il leggiero movimento rotatorio, per dieci minuti: con che si riesce a far sì che il sapone di piombo venga a deporsi, e tenacemente attaccarsi, tutto o su le pareti o sul fondo del recipiente, ed il liquido divenga perfettamente limpido. E allora si versa via tutto questo liquido; e il sapone si lava bene, tre volte di seguito, con circa 200$^{c.c.}$, ogni volta, di acqua calda, ma non bollente (tra i 60^0 e i 70^0). Si raffredda il bicchiere e quindi, dopo di averne con carta da filtri, avvolta a una bacchetta di vetro, asportate, toccandole, le poche grosse goccie di acqua ancora aderenti al sapone, vi si versano 100$^{c.c.}$ di etere (avanti ridistillato), con il quale si distacca e si fa cadere tutto il sapone di piombo dentro un matraccino: si finisce di lavare il bicchiere con altri 20$^{c.c.}$ di etere, che si versan pure nel matraccino; e quindi, questo, si congiunge a un piccolo refrigerante. e si scalda dolcemente, a ricadere, per 20 minuti. Trascorsi i quali si porta il matraccino nella vaschetta ad acqua corrente, e vi si lascia immerso per circa mezz'ora; tempo necessario e sufficiente perchè l'etere si separi ed apparisca limpido e giallastro, mentre nel fondo del matraccino vedesi deposto, polverulento, tutto il sapone di piombo degli acidi grassi solidi. Si filtra allora l'etere, traverso un doppio filtro a pieghe, dentro un imbuto separatore: si aggiunge quivi 60$^{c.c.}$ circa di acido cloridrico al 10 $^0/_0$. si agita e scuote fortemente, e si lascia a sè; e quando lo strato etereo si sarà separato nettamente dal resto, apresi la chiavetta e si lascia scolare lo strato acquoso insieme a

quasi tutto il cloruro di piombo formatosi: si ripete questo trattamento prima con altri 60$^{c.c.}$ di acido cloridrico al 10 %, e poi con 60$^{c.c.}$ di acqua leggiermente cloridrica; e, in fine, si lava con altrettanta acqua distillata, due volte di seguito, badando, in questi due lavaggi, di non agitare troppo fortemente, per non produrre una tenace emulsione che ritarderebbe, senza alcun vantaggio, il separarsi nettamente dello strato etereo. Dopo scolatane l'ultima acqua si travasa, dalla bocca del separatore, lo strato etereo su di un filtrino a pieghe; si raccoglie il filtrato in adatto matraccino, e se ne distilla tutto l'etere.

Fatto ciò si mette in un tubo da saggi 10$^{c.c.}$ di alcool a 90^0, puro [1]; vi si aggiunge 1$^{c.c.}$ di una soluzione acquosa di nitrato d'argento al 5 %, e si mescola e versa nel matraccino, dove è l'estratto etereo: si mescola ancora, e poi si riversa il tutto nel tubo da saggi.

Si ha così in questo tubetto un liqnido o incolore, o giallo paglierino, o giallo chiaro nel caso di taluni olii di semi, e sempre limpidissimo.

Si immerge il tubetto in un bagno ad acqua, scaldato tra 70^0 e 80^0; e allora: se l'olio con cui si sperimenta è o un olio d'oliva puro, o un olio d'oliva mescolato con altri olii commestibili, ma non contiene pur traccia di olio di cotone, il liquido rimane affatto inalterato, limpidissimo e col suo colore primitivo, anche dopo $^1/_4$ d'ora, anche dopo pure delle ore. Se, per contrario, l'olio che si saggia contiene olio di cotone, anche in minima proporzione, la riduzione di sùbito incomincia, e dopo mezzo minuto appare già evidente, e va rapidamente crescendo fino a farsi entro pochi minuti completa.

E notisi: la riduzione che qui si osserva, e si può seguitare in tutto il suo svolgimento, non consiste soltanto in una colorazione rosso-bruna, più o meno intensa, come quella che

[1] Ecco il modo come noi prepariamo questo alcool puro. Ad un litro di alcool a 99^0 aggiungiamo, in adatto pallone di vetro, 3 c.c. della soluzione di nitrato d'argento al 5 %; poi si scalda per un'ora, con refrigerante a ricadere, e quindi si distilla. All'alcool distillato si aggiunge della soluzione di permanganato potassico, fino a che il liquido abbia assunto un color rosso-roseo persistente; e poi si lascia a sè, tappato, per 24 ore, agitandolo però di quando in quando. Scorso questo tempo si filtra; ed al filtrato si aggiungono 2 grammi di KOH puro: quindi si scalda per un'ora, fino quasi al bollire, con refrigerante a riflusso, poi si distilla, e il distillato si porta con acqua a 90^0.

si può vedere, dopo $^1/_4$ d'ora di immersione nell'acqua bollente, nella reazione del Bechi; e nè meno consiste in una apparenza di un grigio più o meno scuro, acquistata dagli acidi grassi insolubili, dopo più di $^1/_4$ d'ora di ebollizione in presenza di nitrato di argento, come è il caso nella reazione di Milliau Nei nostri tubetti la riduzione assume ben più netta e spiccante evidenza. Dopo a pena $^1/_2$ minuto di immersione nell'acqua, alla temperatura di 70^0 circa, il liquido limpido e quasi incoloro da prima, va pigliando una tinta giallo-rossigna, che rapidamente incupisce, e dopo 1 o 2 minuti è già nettamente bruno-rossa: collo incupire del liquido, pure la limpidezza sua si va perdendo; e dopo 4 o 5 minuti esso appare di già assai cupo e torbido; di una torbidezza azzurro-violacea, via via crescente, che gli deriva dalle tenuissime particelle di argento che sempre in maggior copia si liberano, si urtano e rapide precipitano a formare un deposito nero sul fondo del tubetto. E basta che un olio d'oliva, od un altro olio di semi contenga o il 10, o il 5, ed anche meno, di olio di cotone, perchè il fenomeno della riduzione del nitrato d'argento si svolga, in soli 10 minuti, nei nostri tubetti, alla temperatura tra 70 e 80^0, figurandosi nella maniera che abbiamo ora accennata.

Abbiamo sperimentato la nostra reazione da prima con un grande numero di olii d'oliva genuini, di varia provenienza ed età e modo di preparazione, senza mai averne pure l'ombra di una riduzione del nitrato d'argento.

Abbiamo anche sperimentati varii campioni degli olii che più di sovente servono a sofisticare l'olio d'oliva, e precisamente gli olii di sesamo, di arachide, di colza, di maiz, provandoli sia da soli, sia mescolati tra loro e con olii d'oliva nelle più diverse proporzioni, e sempre si è constatata essenza di ogni apparenza di riduzione.

Abbiamo poi sperimentati dei miscugli di olio d'oliva e degli altri olii ora citati con quantità diverse di olio di cotone; ed abbiamo ottenuta in ogni caso evidente riduzione del nitrato d'argento, anche quando la quantità di olio di cotone presente non superava l'*uno* per cento.

Riassumiamo qui, in alcuni specchietti, l'andamento di talune di queste prove.

I. Olio d'oliva e olio di ootone.

	Dopo $^1/_2$ minuto	Dopo 1 minuto	Dopo 2 minuti	Dopo 5 minuti.	Dopo 10 minuti	Dopo 30 minuti
1° Olio d'oliva puro.	Nessun cambiamento.	Nessnn cambiamento.	Nessun cambiamento.	Nessun cambiamento.	Nessun cambiamento.	Nessun cambiamento.
2° Olio d'oliva con 50 % di olio di cotone.	Il liquido ha una colorazioue giallo-rossigna.	Il liquido mostra una colorazione rosso-bruna.	Il liquido è di un rosso-bruno assai intenso.	Il liq. è rosso uerastro, torbido, con trasparenza azzurro-violacea.	Il liq. è assai torbido, con forte trasparenza azzurra.	Il liq. è andato schiarendosi, e l'argento ridotto formando deposito nero in fondo al tubo.
3° Olio di cotone puro.	Coure il precedente.	Ceme il precedente.	Come il precedente.	Come il precedente.	Come il precedente.	Come il precedente.

II. Miscugli di varii olii con 10 $^0/_0$ di olio di cotone.

Miscuglio	Dopo 1 minuto	Dopo 2 minuti	Dopo 5 minuti	Dopo 10 minuti
1.° Olio d'oliva 90 p., „ di cotone 10 p. — 100 2.° Olio d'oliva 60 p., „ d'arachide 10 p., „ di colza 10 p., „ di seramo 10 p., „ di cotone 10 p. — 100 3.° Olio d'oliva 40 p., „ d'arachide 20 p., „ maiz 30 p., „ di cotone 10 p. — 100 4.° Olio di maiz 20 p., „ d'arachide 20 p., „ di colza 20 p., „ di seramo 20 p., „ d'oliva 10 p., „ di ootone 10 p. — 100	La riduzione è già apparsa alla parte superiore del liquido, che va doventando rossastro.	La riduzione si è fatta assai evidente; il liquido ha presa una colorazione rosso-bruna-cupa.	La riduz. è nettissima: il liquido è rosso-bruno oupissimo, e torbido, con apparenza azzurro-violacea.	La riduzione appare in tutta la sua evidenza; liquido, torbido, azzurro - nerastro; incominciano le particelle di argento a deporsi nel fondo del tubetto.

III. Olio d'oliva con pochissimo olio di ootone.

	Dopo 1 minuto	Dopo 2 minuti	Dopo 5 minuti	Dopo 10 minuti
1.° Olio d' oliva con 5 % olio di cotone.	Riduzione evidente	Riduz. ben netta; liquido rosso-brnno	Il liquido si è già fatto torbido, ed ha assunta una notta apparenza rosso-violacea.	Il liquido è assai cupo o torbido, colla trasparenza azzurra per le abbondanti particelle di argento ridotto che tiene in sospensioue.
2.° Olio d' oliva con 2 % di olio di cotone.	Riduzione evidente	Quasi come il precedente.		
3.° Miscela come ai N. 2-3 e 4 dello specchietto II, ma con soli 2 % di olio di cotone.	Riduzione evidente	Come il precedente		
4.° Olio d' oliva con 1 % di olio di cotono.	Leggero accenno a riduzione.	Riduzione evidento	Rid. evidontissima; liquido rosso-cupo	Quasi come i miscugli precedenti.

Da questi specchietti chiaramente rilevasi la grande sensibilità e, possiam dire, la evidenza e la sicurezza pure della reazione che proponiamo per rintracciare l'olio di cotone nell'olio di oliva e negli altri olii commestibili.

Del resto tutto ciò, a chi legga il metodo che noi seguiamo apparir deve sùbito chiaro: imperocchè con questo metodo noi veniamo a operare la riduzione del nitrato d'argento facendo uso di tutta la sostanza riduttrice, speciale dell'olio di cotone, che i 5 grammi di olio su cui si sperimenta contengono, nettata di ogni prodotto accidentale od impurezza preesistente nell'olio, e soltanto *sciolta in poco alcool e diluita negli acidi grassi liquidi dell'olio stesso:* condizioni speciali, queste, che ci consentono, appunto, di raggiungere una grande sensibilità ed evidenza rimpetto all'olio di cotone, e la esclusione di ogni dubbio rimpetto agli altri olii commestibili.

Raccogliamo in un ultimo specchietto alcuni olii d'oliva da noi sperimentati; i quali, mentre dànno una riduzione così netta, e taluni anche forte, col reattivo del Bechi da farli sospettare addizionati di olio di cotone; e dànno pure col processo del Milliau o una tenue riduzione o una reazione così incerta da non consentire un giudizio sicuro; per converso, essi *non dànno affatto la nostra reazione*, restando quasi incolori e limpidissimi, sì come erano avanti, anche se si mantengono per più ore nel bagno ad acqua, alla temperatura di 70-80°.

IV. Olii d'oliva diversi.

	Densità	Numero di			Grado termico ([1])		Reazione di Bechi	Reazione di Milliau	Reazione con (NO_3H) dt 1,373 ([2])
		acidità	saponificazione	iodio	assoluto	relativo			
N. 1. Olio d'oliva fine di Liguria	0,9170	1,52	189,2	81,4	34°,3	71°,2	nessuna riduz.	nessuna riduz.	negativa.
N. 2. Olio d'oliva di Grecia	0,9170	1,86	190,3	82,1	36°,5	75°,7	nettissima rid.	leggera riduz. reaz. incerta	negativa.
N. 3. Olio d'oliva di Spagna	0,9165	1,98	193,0	82,4	36°,5	75°,7	come il preced.	reazione incerta	negativa.
N. 4. Olio d'oliva di Grecia ([3])	0,9160	3,45	192,6	79,9	34°,5	71°,5	forte riduzione.	leggera riduz. reaz. incerta.	leggiera tendenza a reazione.
N. 5. Olio d' oliva delle Puglie	0,9165	0,86	191,3	80,0	35°,0	72°,6	netta riduzione.	come il preced.	colorazione come se ci fosse 5 % di olio di cotone.
N. 6. Olio d'oliva di Spagna	0,9160	1,16	191,3	84,0	36°,1	74°,8	forte riduzione.	reazioneincerta.	negativa.
N. 7. Olio d'oliva irrancidito	0,9159	10,75	189,5	81,3	35°,5	71°,2	forte riduzione.	come il preced.	reaz. un po' più forte che in una prova con 10 % di olio di cotone.

([1]) Questa costante si determinava mediante l'apparecchio di Jean, usando (SH_2O_4) a 66° B, con cui l'acqua distillata ci dava 48°,2.

([2]) Questa reazione è dal Benedikt estimata più sicura che quelle del Bechi e del Milliau per discoprire la presenza di olio di cotone negli altri olii. (V. Benedikt, Analy. d. Fette u. Wachsarten, 3a ed., 1897, pag. 488): ma nel fatto riesce assai poco sicura anch'essa.

([3]) Quest'olio *fu mantenuto per circa 6 ore a 100°*, e a questa temperatura ripetute volte si filtrò: e dopo di ciò, esso dette sempre nettissima la reazione del Bechi, ed assai incerta quella del Milliau; mentre non dette affatto la nostra reazione nè prima nè dopo di questo trattamento col calore.

Ora: a tutti questi olii d'oliva che non davano affatto la nostra reazione è bastato di aggiungere soltanto l'I per cento di olio di cotone, perchè tutti la mostrassero colla più chiara evidenza.

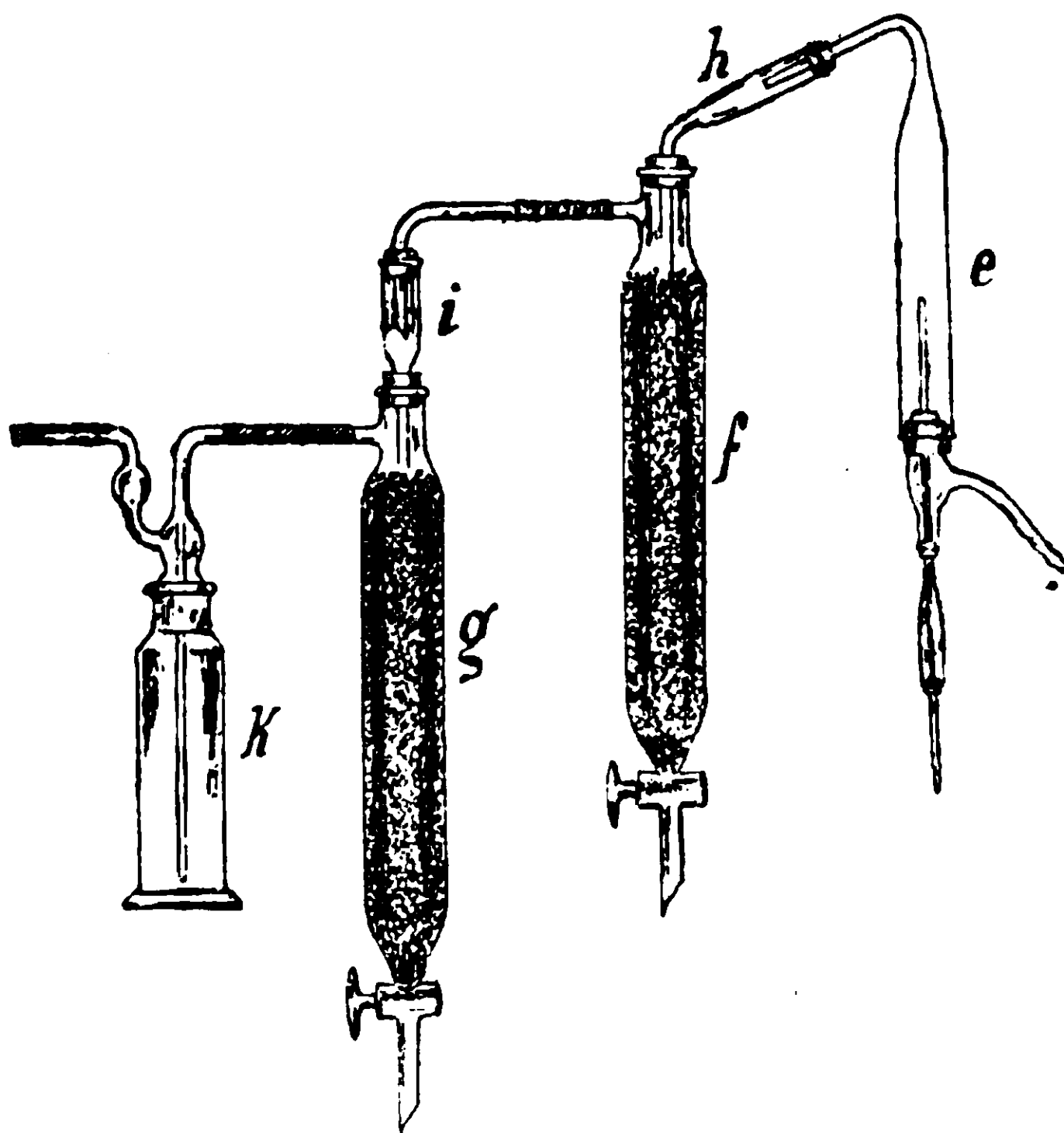
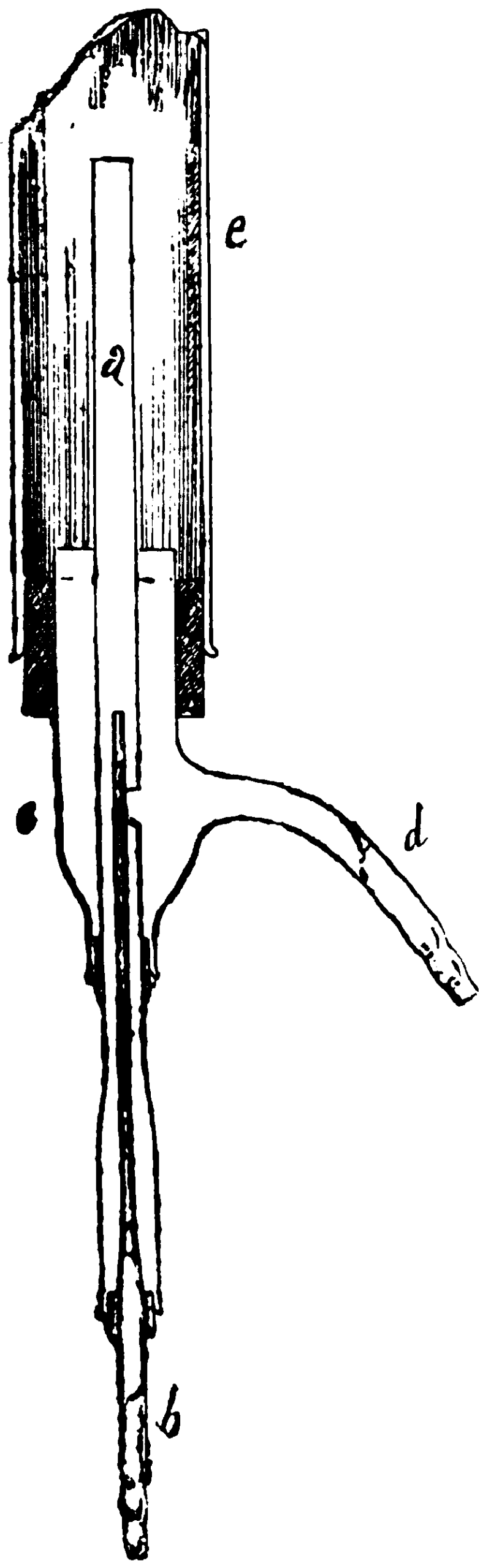
Nel terminare questa Nota vogliamo anche dire che il metodo che qui raccomandiamo per la ricerca dell'olio di cotone negli olii commestibili, ci è apparso pure suscettibile di doventare un metodo generale, rapido e sicuro, per la ricerca dei diversi olii di semi nell'olio d'oliva.

Le nostre esperienze in proposito sono già innanzi: onde ci è dato sperare di poterle prossimamente riassumere in un'altra Nota della *Gazzetta*.

Genova. Laboratorio chimico compartimentale.

Aggiunta alla memoria di A. LONGI

« Sulla determinazione del solfo nel gaz illuminante »

Nella memoria con questo titolo pubblicata nel fasc. 1°, p. 1. dell'annata corrente non furono inserite per dimenticanza le due figure, che sono richiamate nel testo, e che aggiungiamo ora. Cogliamo questa occasione per corregere taluni errori di stampa.

		ERRATA	CORRIGE
Pag.	5	il tubo di aspirazione avverso	il tubo di aspirazione annesso
»	6	Port osserva le impurezze che	Port osserva che le impurezze che
»	8	esso è in alto striato fino	esso è in alto stirato fino
»	10	facendo ad esso attraversare le torri	facendo ad esso attraversare tre torri

Azione del permanganato potassico e del perossido di sodio sugli acidi del solfo e dell'iodio;

di A. LONGI e L. BONAVIA.

Azione del $KMnO^4$ sui composti del solfo.

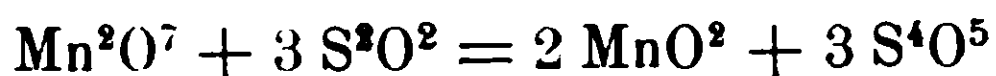
Fino dal 1858 fu da Pean de Saint Gilles studiata l'azione ossidante del permanganato sugli acidi solforoso, tiosolforico e ditionico ([1]). Secondo questo autore l' acido ditionico non agisce in nessuna condizione sul permanganato potassico. I sali invece dell'acido solforoso e tiosolforico reagiscono in condizione acida incompletamente sul $KMnO^4$ con formazione di acido sclforico e ditionico, mentre che in condizione alcalina tutto il solfo passa allo stato di SO^3.

In tempi molto più recenti da Hönig e Zatzck ([2]) e da Gläser ([3]) fu ristudiata l'azione del $KMnO^4$ sopra i tiosolfati a fine più specialmente di riconoscere la vera natura dei precipitati che si formano, e se intorno a ciò non trovansi essi punto d'accordo, sono per'altro concordi nell'ammettere che in condizione alcalina il solfo viene completamente ossidato.

Brügelmann, che pensò valersi di questa reazione a scopo analitico ([4]), ammette che essa si effettui secondo una equazione differente da quella data rispettivamente dai precedenti autori, ma dichiara che l'ossidazione è completa, e sembra ancora in condizione neutra.

Nel trattato di Fresenius ([5]) riferendosi sul metodo di W. Reinige per la determinazione dell'iodio ([6]) viene affermato che l'iposolfito ed il permanganato reagiscono in condizione alcalina secondo l'equazione

([1]) Compt. Rend. t. XLVI, p. 524.
([2]) Monatsh. f. Chem. 1883, IV, 738.
([3]) Berl. Ber. 1885, XVIII, R, 872.
([4]) Zeitsch. f. analy. Chem. 1884, XXIII, 24.
([5]) Traité d'Analy. chim. quant. 6.ª edit., p. 407.
([6]) Zeitschf. f. analy. chem. 1870, IX, 39.

$$Mn^2O^7 + 3\,S^2O^2 = 2\,MnO^2 + 3\,S^4O^5$$

dando con ciò alla reazione una interpetrazione in ogni sua parte diversa da quella di tutti gli altri sperimentatori.

E. Luckow, in fine, che si è occupato di questa reazione dal punto di vista della sua applicazione all'analisi volumetrica, in seguito a risultati di esperienze che a nostro parere non sono troppo convincenti, conclude che il tiosolfato di sodio tanto in soluzione acida che alcalina viene dal $KMnO^4$ trasformato parte in solfato e parte in ditionato (1).

Come si vede quindi molte diverse sono le opinioni sugli effetti che il $KMnO^4$ esercita sui tiosolfati: mentre secondo gli uni l'S^2O^2 passa completamente ad SO^3, secondo altri passa invece in parte ad SO^3 in parte ad S^4O^5 oppure anche completamente ad S^4O^5.

Interessando a noi di trovar modo di convertire in SO^3 il solfo contenuto allo strato di SO^2 od in altro stato di combinazione in liquidi contenenti contemporaneamente combinazioni dell' iodio, pensammo di ricorrere al $KMnO^4$ in condizione alcalina, ma in tanta discrepanza di vedute, venne in noi naturale la necessità di sottoporre la questione a nuovo esame per stabilire se il $KMnO^4$ in presenza di alcali poteva prestarsi alla completa trasformazione delle combinazioni inferiori del solfo in acido solforico.

Le soluzioni delle diverse combinazioni solforate rese alcaline con K^2CO^3 si riscaldarono fin quasi all' ebollizione, e si aggiunse ad esse soluzione satura di $KMnO^4$ fino a che i liquidi rimasero persistentemente colorati ancora dopo un riscaldamento prolungato a b. m. Si aggiunse allora un poco di alcool per ridurre l'eccesso di Mn^2O^7 e si filtrò. Il liquido filtrato fu acidulato con acido cloridrico e trattato con un eccesso di cloruro baritico. Nel liquido separato dal $BaSO^4$ si aggiunse HCl e $KClO^3$, si riscaldò lungamente a b. m. e si osservò se precipitavasi una nuova quantità di $BaSO^4$. La formazione del primo precipitato di $BaSO^4$ ci provava che la sostanza era stata in parte o completamente ossidata. L'assenza del secondo precipitato indicava che l'ossidazione era stata completa, mentre che il suo ottenimento indicava, se-

(1) Zeitschf. f. analy. chem. 1893. XXXII. 55.

condo i casi, che l'ossidazione non erasi effettuata o che pure era stata incompleta. I resultati ottenuti furono:

Solfiti (Na^2SO^3) — Ossidazione immediata e completa.

Tiosolfati ($Na^2S^2O^3$) — Ossidazione immediata e completa.

Ditionati ($K^2S^2O^6$) — Nessuna ossidazione.

Tritionati ($K^2S^3O^6$) — L'ossidazione è completa però più lenta che nei casi precedenti.

Tetrationati ($K^2S^4O^6$) — Come per i tritionati.

Solfuri e polisolfuri — L'ossidazione di questi composti sarebbe secondo Pean de Saint Gilles non assolutamente completa perchè talvolta si forma un poco di solfuro manganoso [1] oppure anche si precipita una piccola quantità di solfo [2] i quali sfuggono all'azione del permanganato.

Noi abbiamo verificato che, quando si faccia agire il $KMnO^4$ su liquidi contenenti un polisolfuro, resi alcalini per KOH, la ossidazione è completa e che non è nemmeno necessario una lunga digestione a caldo.

Infatti operando con polisolfuro potassico come con le precedenti combinazioni del solfo, si trova che nel liquido separato dal precipitato manganico il solfo vi è esclusivamente contenuto allo stato di SO^3.

Lavando poi sollecitamente il precipitato manganico e trattandolo con HCl si ottiene una soluzione del tutto limpida nella quale non è contenuta la più piccola quantità di acido solforico.

Da ciò risulta che tutte le combinazioni inferiori del solfo esaminate, ad eccezione dell'acido ditionico, sono completameute trasformate in SO^3 per azione del $KMnO^4$ in condizione alcalina.

Per avere ulteriori prove furono fatte determinazioni quantitative con soluzioni di solfato, tiosolfato e polisolfuro.

Le soluzioni rese alcaline si ossidarono a caldo con un eccesso di $KMnO^4$. Si ridusse con alcool l'eccesso di permanganato, si acidulò con acido acetico [3] ed il liquido filtrato si precipitò con cloruro baritico.

(1) Journ. f. prak. Chem. 1858, LXXV, 178.

(2) „ „ „ „ LXXIII, 472.

(3) Questa aggiunta ha per scopo di rendere possibile il lavaggio del precipitato, senza di che esso passerebbe attraverso ai filtri e solo con molta pena potrebbero ottenersi liquidi limpidi.

Na^2SO^3, 7 H^2O — Circa 25 gr. di sale si disciolsero in acqua fino al volume di 2 litri. Da 25 c.c. si ottenne:

			Ossidazione con	
			Br	$KMnO^4$
1)	$BaSO^4$	gr.	0,5997	0,5986
2)	„	„	0,5986	0,5992

$Na^2S^2O^3$, 5 H^2O — Fu preparata una soluzione contenente gr. 14,075 di sale per litro. Le determinazioni furono fatte su 25 c.c.

			Ossidazione con		
			$KClO^3$	Br	$KMnO^4$
1)	$BaSO^4$	gr.	0,6694	0,6656	0,6624
2)	„	„	0,6691	0,6629	0,6681

Polisolfuri — Gr. 6,713 di solfo si disciolsero in un eccesso di idrato potassico e la soluzione fu portata a 2 litri.

Da 50 c.c. di tale soluzione, contenente, com'è noto, pentasolfuro e tiosolfato potassico, si ebbero i seguenti risultati:

			ottenuto	calcolato
1)	$BaSO^4$	gr.	1,2125	1,2219
2)	„	„	1,2150	„

Azione del $KMnO^4$ sopra gli ioduri.

Pean de Saint Gilles riconobbe che il $KMnO^4$ agendo sull'iodio libero od allo stato di ioduro lo trasforma in acido iodico (1).

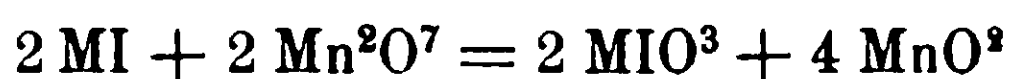
Il riscaldamento e l'alcalinità del liquido rendono più pronta la ossidazione.

Se infatti una soluzione alcalina di ioduro potassico si riscalda all'ebollizione, si tratta con un eccesso di permanganato, e si

(1) Journ. f. prak. chem. 1858, XLVI, 472.

decompone l'eccesso di quest' ultimo con poco alcool, nel liquido filtrato, per aggiunta d'amido ed acidificazione con acido solforico, non si pone in evidenza la più piccola traccia di iodio mentre che si ha di esso una forte produzione tosto che si aggiunga KI.

Ammettendo che la reazione si effettui secondo l'equazione

$$2\,MI + 2\,Mn^2O^7 = 2\,MIO^3 + 4\,MnO^2$$

Reinige basò su di essa un metodo volumetrico di determinazione dell'iodio negli ioduri (1).

Seguendo questo metodo, il liquido contenente l'ioduro si rende alcalino con carbonato sodico o potassico, si porta all' ebollizione e si aggiunge una soluzione titolata di camaleonte fino a leggero eccesso e quindi con iposolfito di sodio si determina l' eccesso di camaleonte impiegato. Dalla quantità di permanganato occorso per l'ossidazione si determina la quantità dell'ioduro.

Ancora ammettendo che l'equazione data da Reinige corrisponda perfettamente al vero, questo metodo ha il difetto che non permette di afferrare esattamente il termino della reazione perchè i precipitati che si formano per la riduzione del permanganato si depongono non perfettamente in liquidi alcalini. Questo metodo inoltre non può prestarsi alla determinazione dell' iodio quando esso oltre che allo stato di ioduro si trovi pure allo stato di combinazione ossigenata e tanto meno quando nel liquido sieno contenute altre sostanze capaci di ridurre il permanganato.

In questo caso si può giungere ad una esatta determinazione dell'iodio quando, invece di tener conto della quantità di permanganato impiegato per l'ossidazione, si determini la quantità dell'acido iodico formatosi, applicando il metodo proposto da H. Rose (2) e Rammelsberg (3) che ha oltre tutto il vantaggio di ridurre ad $^1/_6$ i possibili errori

Le determinazioni furono da noi fatte in questo modo: Determinate quantità di soluzione si portano all'ebollizione e si ossidano con un leggero eccesso di permanganato, si riduce l' eccesso di

(1) Zeitsch. f. analy. Chem. 1870, IX, 39.

(2) Traité de chemio analy. quant., 1862, p. 839.

(3) Poggendorff's Ann. 1869, CXXXV, 493.

reattivo con alcool, si acidula con acido acetico e nel filtrato, od in una parte aliquota di esso, si aggiunge un eccesso di Kl, si acidula con acido cloridrico e si determina l'iodio con iposolfito.

La soluzione impiegata era preparata disciogliendo l'iodio in un eccesso di idrato potassico. Ogni litro di tal soluzione conteneva gr. 3,5921 di iodio.

Soluzione di iodio	Volume totale	Aliquota impiegata	$Na^2S^2O^3 \frac{n}{10}$	Iodio	
				impiegato	calcolato
c.c.	c.c.	c.c.	c.c.	gr.	gr.
10	.....	.....	17,10	0,0359	0,0361
»	.....	.....	16,70	»	0,0352
25	250	100	16,90	0,0898	0,0892
»	»	»	16,70	»	0,0882
50	»	»	34,20	0,1796	0,1807

In queste determinazioni la concentrazione non è priva di influenza. È bene che la quantita dell' iodio non ecceda i gr. 0,05 per 100 c.c. I liquidi devono quindi diluirsi in modo che per 100 c.c. di essi non si richiedano più di 24 c.c. di $Na^2S^2O^3 \frac{n}{10}$.

Azione dell'Na^2O^2 sui composti del solfo.

Per provare questa azione, ai liquidi contenenti le singole combinazioni del solfo si aggiunse un eccesso di Na^2O^2, si agitò fino a che l'Na^2O^2 si fosse completamente disciolto, si lasciò a se fino a cessazione dello sviluppo di gas e quindi si riscaldò prolungatamente a b. m. per decomporre l'eccesso di Na^2O^2. Si acidulò allora il liquido con acido cloridrico si trattò con $BaCl^2$ in eccesso, ed il liquido separato dal $BaSO^4$ si ossidò con $KClO^3$.

In questo modo fu verificato che Na^2O^2 ossida completamente e prontamente i solfati, i tiosolfati, i ditionati, i tritionati, i tetrationati ed i polisolfuri. Sui ditionati l' Na^2O^2 non ha invece che un'azione lentissima.

Le prove quantitative dettero i seguenti resultati:

	Solfo impiegato gr.	$BaSO^4$ gr.	Solfo calcolato gr.
Na^2SO^3	0,08228	0,5978	0,08209
	"	0.5950	0,08170
$Na^2S^2O^3$	0,09149	0,6615	0,09064
	"	0,6636	0,09123
K^2S^n	0,08400	0,6055	0,08315
	"	0,6040	0,08295

Azione dell'Na^2O^2 sopra i composti dell'iodio.

In una memoria intorno agli agenti ossidanti in condizione alcalina (¹) E. Lenssen così si esprime:

" Il cloro, il bromo e l'acido ipocloroso in soluzione alcalina " sono istantaneamente disossidati dall'acqua ossigenata mentre si " sviluppa ossigeno inattivo. A queste reazioni già conosciute (²) " io aggiungo che l'iodio in soluzione alcalina viene pure disossi- " dato. Se una soluzione di carbonato sodico si tratta con ioduro " d'amido e quindi H^2O^2 a goccia a goccia, il colore bleu scom- " pare. Il comportamento dell'H^2O^2 è identico a quello dell'SO^2 ".

(¹) Die alkalipathischen Oxidations-agentien. Journ. f. prak. Chem. 1860, LXXXI, 278.

(²) Schönbeim. Journ. f. prak. Chem. 1850, LXXVII, 147 e 270.

A. Michaelis poi nel suo trattato dichiara [1] che " se ad una " soluzione di idrato potassico o sodico si aggiunge acqua ossige- " nata e quindi iodio, ha luogo subito un tumultuoso sviluppo di " ossigeno *ed il liquido contiene solo ioduro alcalino e punto ioda- " to* ". E per spiegare questo fatto aggiunge: " Si può ammettere " che in prima si formino ioduro ed iodato potassico, ma che l'io- " dato e l'acqua ossigenata si decompongano in ioduro, ossigeno " inattivo ed acqua ".

Se questo fenomeno fosse stato assolutamente vero avrebbe avuto per l' analisi una grande importanza, giacchè nell' Na^2O^2 avremmo potuto contemporaneamente avere un agente di riduzione per i composti dell'iodio e di ossidazione per quelli di altri elementi e più specialmente per le combinazioni inferiori del solfo. Abbiamo dovuto però convincerci che le affermazioni di Lenssen e Michaelis sono giuste soltanto dentro certi limiti e che la spiegazione datane non è affatto giustificata dai resultati sperimentali.

Se ad una soluzione di Na^2CO^3 si aggiunge ioduro d' amido preparato con un eccesso di amido solubile. sul primo la colorazione scompare ancorchè la soluzione di Na^2CO^3 sia molto diluita, dipoi, per ulteriori aggiunte di ioduro d'amido, la colorazione perdura Se si aggiunge ora a poco a poco soluzione diluita di H^2O^2 la colorazione scompare. Decomponendo allora coll'ebollizione l'eccesso di H^2O^2 e rendendo acido il liquido con H^2SO^4 non si ha alcuna colorazione, ma se dopo l'acidificazione si aggiungono poche gocce di soluzione diluitissima di un ipoclorito, tosto ricompare la colorazione bleu, il che prova che realmente tutto l'iodio per effetto dell'H^2O^2 era passato allo stato di ioduro.

Uguali risultati si ottengono impiegando soluzione diluita di Na^2O^2 in luogo di H^2O^2.

Se però ad una soluzione di idrato o carbonato alcalino si aggiunge iodio e quindi H^2O^2 o Na^2O^2, si nota subito uno sviluppo di gas, ma se dopo decomposizione dell' eccesso del perossido si acidula con H^2SO^4, si libera tosto iodio ancorchè forti siano state le quantità dei perossidi impiegate. Ad identici risultati si giunge se, invece di versare i perossidi nella soluzione di iodio nell' alcali, si aggiunge l'iodio alla soluzione di Na^2O^2.

[1] Ausführliches Lehrbuch d. anorg. Chem. V.ª Aufl., I.ª Abth., p 253.

Siamo perciò condotti ad ammettere che facendo agire l'iodio sull'Na^2O^2 od inversamente, si formino in prima ioduro ed ipoiodito il quale ultimo in parte si trasforma tosto in un prodotto maggiormente ossigenato, in parte viene ridotto a ioduro.

Abbiamo però notato che la quantità di iodio che si ripristina non è sempre in rapporto con quella impiegata, ma che anzi va mano a mano diminuendo con l'aumentare della diluizione delle soluzioni che si adoperano, dimodochè impiegando soluzioni fortemente diluite si può giungere ad una riduzione quasi completa, come risulta dalle prove seguenti:

A 50 c.c. di soluzione di iodio $\frac{n}{20}$ fu aggiunto soluzione diluita di Na^2O^2 (4 gr. per litro) fino a che scomparve la colorazione dell'ioduro d'amido. La quantità di Na^2O^2 necessaria per la decolorazione fu in media di 58 c.c. Si acidulò allora il liquido con acido solforico, e si titolò con iposolfito la quantità di iodio ripristinato, la quale fu trovata corrispondente a 0,7—0,5—0,4 c.c. di $Na^2S^2O^3$ $\frac{n}{10}$. Risultati identici si ottennero aggiungendo 50 c.c. di iodio $\frac{n}{20}$ a 58 c.c. di soluzione di Na^2O^2.

In queste condizioni dunque la riduzione si effettua quasi in modo completo perchè le quantità di iodio rimasto allo stato di prodotto ossigenato sono (calcolando come iodato) appena uguali al 0,23-0,13 $^0/_0$ dell'iodio impiegato.

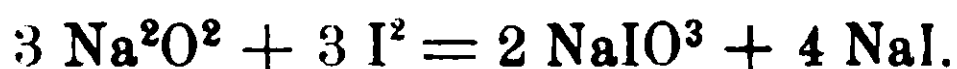
Trattando però l'Na^2O^2 con poca acqua e subito aggiungendo iodio, oppure se all'iodio sospeso in poca acqua si aggiunge Na^2O^2 fino a decolorazione, si ottengono quantità molto considerevoli di prodotti ossigenati.

A gr. 5 di Na^2O^2 si aggiunsero circa 30 c.c. di acqua ghiacciata e quindi subito dopo si versarono gr. 2 di iodio. Ancora raffreddando fortemente, ha luogo una reazione tumultuosa con sviluppo di ossigeno. Terminata la reazione si aggiunsero 5 o 6 volumi di alcool forte e si lasciò in riposo. Dopo 24 ore si era deposta una certa quantità di un corpo cristallizzato in aghi lunghi e sottili. La soluzione alcoolica separata dai cristalli non conteneva che tracce di composti ossigenati dell'iodio. Il corpo precipitato è assai facilmente solubile in acqua, impartendo ad essa una reazione

alcalina; esso, per le reazioni col nitrato d' argento e più specialmente per il comportamento del corrispondente sale baritico con carbonato ammonico [1], viene identificato per un periodato, il quale però, per la forma cristallina e per i suoi caratteri di solubilità, sarebbe diverso da quello che M. Höhnel ottenne riscaldando in crogiuolo una mescolanza di 4 p. di iodio, e 10 p. di Na^2O^2 ed a cui l' autore attribuisce la composizione dell' ortoperiodato disodico [2].

Risultati diversi si ottennero invece operando nel seguente modo: A 5 gr. di iodio in poca acqua (circa 30 c.c.) si aggiunse a poco a poco agitando e raffreddando Na^2O^2 fino a che l'iodio fu scomparso. La quantità di Na^2O^2 che occorse fu di gr. 1,7. Per l'aggiunta di 5 o 6 volumi di alcool si formò immediatamente un abbondante precipitato bianco di scagliette splendenti. Questo precipitato era esclusivamente costituito da puro iodato sodico.

In questa reazione si ottenne uno sviluppo di ossigeno minore che nella precedente. Non fu determinata la quantità di iodato formatasi, ma, tenendo conto di quella del perossido impiegato, si può ammettere che la reazione si effettui principalmente secondo l'equazione

$$3\,Na^2O^2 + 3\,I^2 = 2\,NaIO^3 + 4\,NaI.$$

Stabilito quindi che nella reazione fra Na^2O^2 ed iodio si possono formare, a seconda delle diluizioni, rilevanti quantità di prodotti ossigenati dell'iodio, rimaneva a stabilire in modo diretto se il Na^2O^2 poteva esercitare una qualsiasi azione sugli iodati e sugli ioduri.

Se si aggiunge soluzione fredda di Na^2O^2, sia pure in fortissimo eccesso, ed una soluzione di KIO^3, non si avverte il menomo sviluppo di gas. Se si decompone l'Na^2O^2 col calore, e dopo raffreddamento si aggiunge soluzione di amido e quindi H^2SO^4, il liquido non assume colorazione alcuna. Se però si aggiunge ora KI, si produce tosto una colorazione bleu intensa. Deve dirsi quindi che l'acido iodico non viene affatto ridotte dall'Na^2O^2.

L' Na^2O^2 è pure del tutto inattivo sugli ioduri, perchè se una

(1) Kämmerer. Zeitsch. f. analy. Chem. 1873, XII, 377.

(2) Archiv. d. Pharm. 1894, B. 232, p. 222.

soluzione di KI si tratta con Na^2O^2 si lascia a se per qualche tempo e quindi si decompone l' Na^2O^2, per l'aggiunta di acido solforico e di soluzione di amido non si ottieue nessuna colorazione. mentre che la colorazione bleu compare immediatamente per la più piccola aggiunta di un iodato.

Riassumendo dunque, da tutto ciò che è stato esposto risulta:

1) Il $KMnO^4$ in condizione alcalina converte in SO^3 tutte le combinazioni inferiori del solfo ad eccezione dell'S^2O^5.

2) Il $KMnO^4$ nelle stesse condizioni converte completamente gli ioduri in iodati.

3) L'Na^2O^2 converte completamente in SO^3 tutte le combinazioni inferiori del solfo ad eccezione dell' S^2O^5 che viene da esso ossidato in modo lento ed incompleto.

4) L' Na^2O^2 non esercita alcuna azione sugli ioduri e sugli iodati.

5) L' Na^2O^2 reagendo coll'iodio forma ioduro sodico se le soluzioni sono molto diluite, mentre che dà luogo alla formazione contemporanea di composti ossigenati dell' iodio se le soluzioni sono più concentrate.

Roma. Aprile 1898.

Intorno ad alcuni casi speciali di determinazione dell' iodio e del solfo; nota di A. LONGI e L. BONAVIA.

Applicando all'analisi delle sostanze iodurate e solforate il metodo da uno di noi proposto per la determinazione del solfo nel gas illuminante (1), il solfo trovasi nei liquidi di assorbimento allo stato di solfito e solfato, mentre che l' iodio trovasi a quello di ioduro e di iodato.

Se il solfo e l' iodio si trovano in un liquido a questi diversi stati, la loro determinazione non offre invero difficoltà alcuna quando possasi disporre di quantità di materia sufficiente da poter fare le due determinazioni in due distinte porzioni della soluzione; le difficoltà invece insorgono quando debbonsi fare le determinazioni per separazione dei due elementi.

Non abbiamo trovato che altri siasi in ispecial modo occupato di questo quesito di analisi; riferiamo perciò in questa nota sui metodi da noi adottati per risolverlo, metodi i quali sono applicabili ancora al caso nel quale il solfo trovisi allo stato di combinazioni inferiori all' SO_3 e diverse dall' SO_2, giacchè abbiamo verificato che se gli iodati agiscono come energici ossidanti sopra i solfuri alcalini (2), non agiscono affatto sui ditionati (3), non hanno a freddo, può dirsi, alcuna azione sopra i tiosolfati ed agiscono soltanto in modo estremamente lento sui tri- e tetrationati.

Infatti se si mescolano soluzioni di iodato potassico e di tiosolfato o di un tionato alcalino, si aggiunge dipoi Na_2O_2 e si decompone l' eccesso di quest' ultimo per un prolungato soggiorno a b. m., acidulando il liquido con acido solforico, non si ha coll' amido alcuna colorazione o solo una colorazione bleu molto leggera, mentre che con un' aggiunta ulteriore di KI si ha immediatamente una forte produzione di iodio.

I metodi da noi adottati hanno il loro fondamento sul modo di comportarsi del permanganato potassico e del perossido di so-

(1) Gazz. Chim. Ital. 1898, parte I, p. 1.

(2) "Pean de Saint Gille" Journ. f. pràk. Chm. 1858, LXXV, 178.

(3) I ditionati non sono ossidati dall'iodato potassico nemmeno a caldo ed anco quando ai liquidi sia stato aggiunto acido solforico.

dio sui diversi composti del solfo e dell'iodio e sulla riduzione dell'acido iodico in soluzione alcalina.

I riducenti sperimentati furono il magnesio, l'alluminio e lo zinco. Facendo agire le polveri di questi metalli in soluzioni alcaline contenenti iodati e solfati, i primi vengono ridotti mentre che gli altri rimangono inalterati.

Per quanto il magnesio reagisca energicamente, specialmente a caldo, con le soluzioni alcaline, pure la riduzione che esso esercita sugli iodati è molto lenta, cosicchè è necessaria una forte quantità di magnesio per ottenere la riduzione di una quantità di iodato relativamente piccola.

Coll'alluminio si ottengono migliori effetti, ma intendendo precipitare i solfati in condizione acetica, si ha l'inconveniente della precipitazione di una forte quantità di acetato basico di alluminio.

Lo zinco è quello che ha risposto meglio allo scopo, quantunque, come è noto, esso reagisca meno energicamente dei precedenti metalli sulle soluzioni contenenti un idrato alcalino. Se a queste soluzioni si aggiunge un iodato si nota una diminuzione nello sviluppo d'idrogeno e la riduzione dell' I_2O_5 si effettua più prontamente che con i precedenti metalli; la quantità di metallo che passa in soluzione è molto minore che nel caso dell'alluminio, ed il suo acetato non porta nessun danno nella precipitazione del SO_3 con acetato baritico.

Per ridurre le soluzioni contenenti iodato, si rendono alcaline con idrato potassico, si aggiunge polvere di zinco [1] e si riscalda per lungo tempo a b. m.

La riduzione è completa quando una piccola quantità di liquido limpido acidulato con acido acetico non dia più iodio libero. Compiuta la riduzione, si filtra, si acidula con acido nitrico e si precipita immediatamente l'iodio con nitrato d'argento. Operando in questo modo con 50 cc. di soluzione di iodio in idrato potassico, contenente gr. 3,5921 di I per litro, ottenemmo questi resultati:

[1] La comune polvere di zinco contiene frequentemente solfo e cloro. In tre differenti campioni fu possibile di privarla di queste impurità trattandola con acido acetico diluito e quindi lavandola con acqua.

AgI	
calcolato gr.	ottenuto gr.
0,6648	0,6672
"	0,6625

I metodi da noi sperimentati per le determinazioni del solfo e dell' iodio sono due: uno ponderale per il solfo e volumetrico per l' iodio e l' altro ponderale per ambedue gli elementi.

METODO 1°.

a) La soluzione contenente il solfo e l' iodio ai loro diversi stati di combinazione si alcalizza con K_2CO_3, si ossida con un eccesso di $KMnO_4$, si toglie l'eccesso di questo con alcool, si acidifica con acido acetico e si filtra.

Una parte del liquido filtrato (più o meno grande a seconda della quantità del solfo) si acidifica con acido cloridrico [1] e si precipita con $BaCl_2$. Un' altra parte si tratta con KI, si acidifica con HCl e si determina l' iodio con iposolfito.

Per queste determinazioni furono impiegate mescolanze di soluzioni a titolo noto di solfito sodico, e di iodio in idrato potassico. Il liquido filtrato dal precipitato manganico fu portato a 500 cc.

Solfo totale impiegato gr.	Iodio totale impiegato gr.	Volume della aliquota c.c.	$BaSO_4$ gr.	Solfo totale calcolato gr.	Volume della aliquota c.c.	$Na_2S_2O_3 \frac{n}{10}$ c.c.	Iodio totale calcolato gr.
0,16454	0,03592	250	0,5945	0,16328	200	7,20	0,03805
0,08227	0,03592	300	0,3620	0,08285	100	3,75	0,03960
0,08227	0,08980	"	0,3562	0,08152	"	8,30	0,08765
0,04113	0,08980	400	0,2424	0,04161	50	4,30	0,09090
0,04113	0,17960	"	0,2440	0,04188	"	8,65	0,18266
0,02056	0,35921	"	0,1235	0,02119	"	17,10	0,36152

[1] In questo caso è necessario l' acido cloridrico per impedire la precipitazione dell' iodato baritico.

In questo modo le determinazioni del solfo e dell' iodio si eseguiscono in due distinte porzioni di sostanza, ma essendo il metodo di determinazione dell' iodio squisitamente sensibile è possibile eseguire questa determinazione su una piccola parte del liquido separato dal precipitato manganico e di destinare la massima parte di esso alla determinazione del solfo. Però quando nel liquido non siano contenuti cloruri, si può anche giungere ad una vera e propria separazione dei due elementi operando nel seguente modo:

b) Dopo avere ossidato con $KMnO_4$ e separato il conseguente precipitato, si riscalda il liquido a 50-60°, si acidifica con acido nitrico affatto privo di acido nitroso e si precipita con $Ba(NO_3)_2$. Si lascia per qualche ora in riposo in luogo riscaldato a non più di 40°, si decanta il liquido ed il precipitato si agita con acido nitrico diluito e caldo ed in fine si lava con acqua. Sulla totalità del liquido filtrato si determina l' iodio nel modo già detto. Se la quantità dell' iodio da determinare è molta, conviene eseguire la determinazione soltanto sopra una parte del liquido. Con questo metodo si è ottenuto costantemente una leggera diminuzione nella quantità dell' iodio.

Solfo impiegato gr.	Iodio impiegato gr.	$BaSO_4$ gr.	Solfo calcolato gr.	Quantità % della soluzione impiegata	$Na_2S_2O_3 \frac{n}{10}$ c.c.	Iodio totale calcolato gr.
0,08227	0,03592	0,6052	0,08352	100	16,20	0,03424
0,04113	0,08980	0,2950	0,04051	"	41,09	0,08663
0,02056	0,17960	0,1501	0,02061	50	41,40	0,17505
0,01028	0,35921	0,0805	0,01105	25	41,55	0,35112

Metodo 2°.

La soluzione contenente i composti del solfo e dell' iodio si ossida con perossido di sodio, si decompone l' eccesso di esso e

quindi si tratta con zinco [1], riscaldando moderatamente a b. m. fino a completa riduzione dell' I_2O_5. Nel liquido separato dall' eccesso di zinco si può prima separare il solfo e quindi determinare l' iodio *a*), oppure operare inversamente *b*), giacchè i risultati che si ottengono sono ugualmente buoni.

a) Si acidula con acido acetico, si precipita con acetato baritico e si lascia a sè per varie ore in luogo riscaldato a circa 40°. Nel liquido separato dal $BaSO_4$ si determina l'iodio per precipitazione col nitrato di argento [2] aggiungendo dipoi la necessaria quantità di acido nitrico.

b) Si neutralizza con acido nitrico, si precipita con nitrato di argento e si aggiunge nuovo acido nitrico fino a forte reazione acida. Nel liquido separato dall' AgI si precipita l' SO_3 con nitrato baritico. I risultati ottenuti con le sopra indicate soluzioni furono:

(1) Questo trattamento sarebbe inutile quando nel liquido primitivo fosse contenuto solfo allo stato di solfuro.

(2) A proposito di questa comunissima determinazione, viene opportuno avvertire:

Nel trattato di R. Fresenius (Analy. quant., 6. édit. franc., p. 405) è detto che l'ioduro di argento che rimane aderente ai filtro non viene ridotto per l' incinerazione.

In queste condizioni la riduzione dell' AgCl ed AgBr sarà più facile di quella dell' AgI, ma non è punto vero che quest' ultimo non venga ridotto, cosicchè la sua determinazione deve farsi con le stesse regole di quella degli altri due.

Il sistema, poi, frequentemente prescritto da Fresenius e da altri trattatisti di analisi, di travasare il precipitato in vetro da orologio per poi versarlo da questo nel crogiuolo dove fu fatta l'incinerazione dei filtri, ed ancor l'altro di incinerare i filtri in spirali di platino, non sono privi di inconvenienti o pericoli.

Per la determinazione dei composti alogenati dell' argento ed in generale di quei corpi che possono essere ridotti durante l'incinerazione dei filtri, io trovo pratico e sicuro quest' altro sistema che io uso da molti anni.

Si adoprano due crogiuoli di porcellana, di cui si prende il peso complessivo: in uno si calcina il precipitato e nell' altro si incinera il filtro ecc. In fine si riprende complessivamente il peso dei due crogiuoli contenenti il corpo da determinare.

A. L.

	Solfo impiegato gr.	Iodio impiegato gr.	$BaSO_4$ gr.	Solfo calcolato gr.	AgI gr.	Iodio calcolato gr.
a)	0,08473	0,53881	0,6097	0,08373	1,0032	0,54200
	„	0,19010	0,6078	0,08347	0,3531	0,19077
	0,16947	0,38020	1,2259	0,16835	0,7074	0,38220
	„	0,19010	1,2245	0,16816	0,3526	0,19050
b)	0,08473	0,35921	0,6168	0,08470	0,6680	0,36091
	„	0,17960	0,6145	0,08438	0,3348	0,18188
	0,12710	0,35921	0,9275	0,12737	0,6655	0,35956
	„	0,17960	0,9280	0,12744	0,3340	0,18045

I metodi descritti possono applicarsi a tutti i composti del solfo (solfiti, tiosolfati, tritionati, tetrationati, solfuri e polisolfuri), ma non già al caso di presenza di acido ditionico, perchè esso non è affatto ossidato dal permanganato e lo è solo incompletamente e lentamente dal perossido di sodio.

Roma. Aprile 1898.

Separazione del solfo ditionico da quello degli altri acidi del solfo;

nota di A. LONGI e L. BONAVIA.

Per la determinazione dell'acido ditionico in liquidi contenenti contemporaneamente altri acidi del solfo, la letteratura non registra che una sola proposta ([1]). Essa consiste nel determinare il

([1]) Fordos e Gèlis, "Journ. f. prak. Chem. 1848, XXIX, 283.

solfo relativo alle combinazioni diverse dall' S_2O_5 e quindi, in una distinta porzione di sostanza, il solfo totale. La differenza verrebbe data dal solfo ditionico.

Evidentemente basandoci sul comportamento del permanganato sui diversi composti del solfo, dovevasi giungere alla determinazione diretta del solfo ditionico quando, dopo avere separato l' SO_3 formatosi per azione del $KMnO_4$, si fosse ossidato l' S_2O_5 rimasto inalterato e determinato l' SO_3 da esso risultante.

La ossidazione del solfo ditionico si consegue molto facilmente fondendo i ditionati col nitrato e clorato potassico, però per via umida non si giunge che con qualche difficoltà ad una ossidazione completa, sia che come ossidante si adopri l'acido nitrico, oppure l' acqua regia o l' acido cloridrico e clorato potassico.

Per ottenere buoni risultati è necessario far agire sull' acido ditionico prolungatamente ed a caldo un eccesso di ossidante.

In generale con soluzioni più diluite è necessaria un' azione più prolungata che con soluzioni più concentrate. Gli ossidauti da noi impiegati furono l' acqua regia ed il $KClO_3$.

Alla soluzione contenente il ditionato, si aggiunge un forte eccesso di ossidante e si riscalda a b. m. per 4 o 5 ore, se la soluzione è relativamente concentrata, per un tempo maggiore se è più diluita, quindi si precipita con cloruro baritico.

In questo modo, adoprando una soluzione di $K_2S_2O_6$ contenente gr. 9,4834 di sale per litro, si ottennero buoni risultati, come lo provano i seguenti numeri:

ossidante		S impiegato gr.	$BaSO_4$ gr.	S calcolato gr.
Acqua regia	1)	0,06375	0,4591	0,06311
	2)	"	0,4523	0,06211
$KClO_3 + HCl$	3)	"	0,4572	0,06278
	4)	"	0,4542	0,06237

Per le determinazioni 1 e 3 la soluzione del ditionato fu diluita con 7 o 8 volumi di acqua prima di far agire su di essa l'ossidante.

Per sperimentare la separazione del solfo ditionico impiegammo determinate quantità di soluzione di ditionato potassico e di tiosolfato sodico.

Il liquido contenente i due sali reso alcalino con K_2CO_3 o KOH si ossida con permanganato procedendo nel modo già altrove indicato ([1]).

Nel liquido separato dal precipitato manganico si precipita l' SO_3 con acetato baritico, osservando di aggiungere solo un leggero eccesso di questo reattivo. Devesi avvertire che in questo caso non si può acidulare il liquido con acido cloridrico nè nemmeno impiegare il cloruro baritico, perchè, a caldo ed in presenza di acido cloridrico, l' acido ditionico che si libererebbe verrebbe sensibilmente decomposto in acidi solforoso e solforico. Il liquido dunque deve essere moderatamente acido per acido acetico.

Si lascia a sè per varie ore in luogo riscaldato a circa 40° e quindi si filtra. Il liquido separato dal $BaSO_4$ si raccoglie in becher, si aggiunge ad esso $BaCl_2$, si tratta con acqua regia oppure con clorato potassico ed acido cloridrico e si riscalda prolungatamente a b. m., tenendo durante tutto questo tempo il becher aperto ([2]). Dopo di che si raccoglie e si pesa la nuova quantità di $BaSO_4$ proveniente dal solfo ditionico.

I risultati ottenuti furono:

$Na^2S^2O^3$			$K^2S^2O^6$		
Solfo impiegato gr.	$BaSO_4$ gr.	Solfo calcolato gr.	Solfo impiegato gr.	$BaSO_4$ gr.	Solfo calcolato gr.
0,09149	0,6695	0,09194	0,06375	0,4511	0,06194
"	0,6690	0,09187	"	0,4525	0,06214

([1]) V. questo vol. p.....

([2]) Se la soluzione è molto dilaita, avanti di aggiungere il $BaCl_2$ e l'ossidante, conviene alcalizzarla con ammoniaca ed evaporarla a b. m.

Oltre al permanganato potassico, gli ipobromiti alcalini offrono pure un mezzo di separazione del solfo ditionico.

Per studiare il comportamento degli ipobromiti sulle diverse combinazioni del solfo, le soluzioni di queste si rendevano moderatamente alcaline, si trattavano con un eccesso di reattivo (KBrO) e dopo qualche tempo si osservava se il reattivo era stato realmente aggiunto in occesso. A questo scopo in una piccola parte del liquido si versava un poco di soluzione di perossido di sodio. Si riscaldava allora fino all' ebollizione e si precipitava con un eccesso di $BaCl_2$.

Il liquido separato dal precipitato si ossidava con $KClO_3$ e HCl o con acqua regia, e si osservava se si formava un nuovo precipitato di $BaSO_4$.

Il primo precipitato ottenuto si lavava e quindi si notava se esso era o no completamente solubile all' acido cloridrico.

Nelle prove con i solfiti ed i tiosolfati si provò pure se la soluzione cloridrica separata dal $BaSO_4$ era capace di fornire nuova quantità di $BaSO_4$ per trattamento con bromo.

La completa solubilità del precipitato ottenuto con $BaCl_2$ era prova che l' ipobromito non aveva prodotto ossidazione.

L' assenza o la formazione del secondo precipitato di $BaSO_4$ nel liquido separato dal primo indicava che la ossidazione era stata completa, oppure nulla o parziale.

In questo modo provammo che i solfuri, i solfiti, i tiosolfati, i tri- e tetrationati in soluzione alcalina sono completamente ossidati dall' ipobromito, mentre che i ditionati rimangono completamente inalterati.

Roma. Aprile 1898.

Osservazioni sulla determinazione quantitativa dell'acido borico;

nota del dott. CLEMENTE MONTEMARTINI.

Nella seduta del 17 novembre 1889 ho presentato alla R. Ac-

cademia dei Lincei una memoria " *Sulla determinazione quantitativa dell'acido borico* ", memoria che fu inserita nel Volume VI della Serie IV delle memorie della Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali di detta Accademia. In tale memoria prendevo in esame i varî metodi proposti per la determinazione quantitativa dell'acido borico, esperimentando tali metodi non dall'unico punto di vista di dosare l'acido quando si trova solo e libero o combinato solamente al potassio, ma dal punto molto più ampio dell'analisi di minerali contenenti boro, ed in seguito riportavo esperienze sulle quali basavo la separazione dell'acido borico dagli acidi alogenici, massime dal fluoridrico. Forse la poca diffusione dei volumi delle memorie della R. Accademia dei Lincei, fu causa che i risultati del mio lavoro rimanessero sconosciuti e non citati in nessuno dei posteriori lavori eseguitisi su tale argomento, e non avrei certamente richiamata l'attenzione su di essi se in un recente lavoro del signor Thaddeeff (1) non avessi visto ripresentare, con grande apparato sperimentale, per la determinazione quantitativa dell'acido borico un metodo da me dimostrato pochissimo preciso.

Riguardo ai metodi di determinazione dell'acido borico io ero arrivato alla conclusione che il più preciso, anzi l'unico preciso fosse quello di Gooch (2) che sposta l'acido borico mediante acido nitrico od acetico, lo trasporta allo stato di etere metilico su della calce pesata, tira a secco, calcina e ripesa la calce. Avevo rigettato il metodo di Rosenbladt (3), quantunque nel principio identico a quello di Gooch, perchè le mie esperienze mi avevano mostrato che la magnesia è meno atta della calce a fissare l'acido borico, e che spostando l'acido borico con acido solforico una porzione di quest'ultimo resta trasportata, fissata dalla calce da cui è quasi impossibile scacciarla nelle condizioni dell'esperienza.

Della giustezza delle mie conclusioni ebbi varie prove. Nel 1894 il dott. Feliciani, nell'Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università di Roma, in *due uniche* prove in bianco, fatte per impratichirsi del metodo di Gooch prima di praticarlo alla determina-

(1) Zeit. für anal. Ch. XXXVI, 568.
(2) Amer. Chem. Iourn. IX, pag. 23.
(3) Zeit. für anal. Ch. XXVI, pag. 20.

zione dell'acido borico in un'acqua, ottenne i seguenti risultati:

$Na_2B_4O_7$ impiegato	CaO impiegato	$CaO+B_2O_3$ trovato	B_2O_3 % trovato
gr. 0,2021	gr. 1,2008	gr. 1,3406	69,17
„ 0;2021	„ 1,2060	„ 1,3457	69,15

risultati ottimi come si può vedere, essendo 69,27 il B_2O_3 % teorico.

Nel 1896 il dott. A. Miolati nell' Istituto di Chimica Generale della R. Università di Roma, sempre collo stesso metodo eseguì le seguenti analisi:

Tartaro borico:

Sostanza	Ba_2O_3 trovato	Bo_2O_3 %
gr. 0,9435	gr. 0,0462	4,89
„ 4,7026	„ 0,2225	4,73

Residui di acque madri di una fabbrica della Toscana:

Sostanza	Bo_2O_3 trovato	Ba_2O_3 %
gr. 2,5590	gr. 0,4188	15,93
„ 2,4192	„ 0,3800	15,71

Croste boraciche:

Sostanza	Ba_2O_3 trovato	Bo_2O_3 %
gr. 1,8333	gr. 0,9281	50,62
„ 0,8120	„ 0,4105	50,55

questi risultati stanno a conferma della bontà del metodo poichè si ottengono identici percento anche con quantità molto diverse di sostanza.

Nè posso tralasciare di notare che K. Kraut [1] alla fine del 1896 da una modificazione della disposizione indicata dal Gooch,

[1] Zeit. für anal Ch. XXXVI, pag. 165.

modificazione impiegata per le determinazioni di acido borico nel laboratorio del R. Politechnico dell'Hannover.

Debbo poi insistere sul fatto che, piuttosto che alla esecuzione della pesata, va posta la massima attenzione alla calcinazione della calce.

Contro le mie conclusioni sta un lavoro di Reischle ([1]) ed il citato lavoro di Thaddeeff. Il Reischle esperimenta sei metodi di analisi dell' acido borico e viene alla conclusione che il miglior metodo è quello di scacciare il boro allo stato di fluoborato ammonico; il metodo di Gooch, col quale eseguisce quattro determinazioni, lo porta a risultati non esatti e molto discordanti fra di loro. Trova la ragione di questo nella difficile pesata della calce e nell'aver riscontrato boro nei residui della distillazione dell' alcool metilico. Però i risultati esattissimi avuti dal Gooch, e da tutti coloro che dopo di lui praticarono il suo metodo, distruggono siffatta asserzione. Si può convenire col Reischle che il metodo da lui preferito è quello di più rapida e facile esecuzione.

Tuttavia se posso essere d'accordo in qualche punto col Reischle, lo stesso non posso dire del sig. Thaddeeff, tanto per ciò che riguarda le sue osservazioni al metodo di Gooch, quanto pel metodo di determinazione che egli ripropone.

Intanto fu il Gmelin ([2]) e non il Rose ([3]), come asserisce Thaddeeff a pag. 570 del suo lavoro, a proporre di allontanare l'acido borico allo stato di etere boroetilico, del che può assicurarsene anche leggendo attentamente la pag. 275 della memoria del Rose più volte da lui citata. Il sig. Thaddeeff annovera il metodo di Gooch fra i metodi per differenza quasi che secondo esso l' acido borico non fosse direttamente pesato; respinge tale metodo senza nemmeno sottoporlo a qualche prova, perchè accetta senz'altro gli appunti che gli muove il Reischle, appunti di cui sopra parlai. E qui bisogna notare che quando il sig. Thaddeeff deve liberare l'acido borico dalle varie basi colle quali si trova combinato, per averlo in presenza di sola potassa, propone una disposizione (pagina 632 della memoria) non meno *complicata ed incomoda* di quella

([1]) Zeit. für anorg. Ch. IV, pag. 111.
([2]) Pogg. Ann. IX, pag. 172.
([3]) Pogg. Ann. LXXX, pag. 268.

del Gooch. In questa disposizione non si capisce perchè l'impiego di una corrente d'aria debba poter trasportare tutto l'acido borico, mentre, secondo l' asserzione del Reischle alla quale il Thaddeeff presta fede, non se ne viene a capo con successive distillazioni rapide di alcool metilico. E nemmeno si capisce come mai avrebbe potuto sostituire la potassa alla magnesia quando, come dice a pag. 631 della sua memoria, vorrebbe applicare il metodo di Rosenbladt perchè colla calcinazione non avrebbe certo saputo ricondurre la potassa rimasta libera alle condizioni primitive dell'esperienza.

Per poter bene presentare il metodo del fluoborato potassico il sig. Thaddeeff fa un gran numero di determinazioni di solubilità di questo sale nell'alcool ed in soluzioni di acetato potassico di varia concentrazione. Studia l'influenza che ha su tale solubilità l'aggiunta di varî sali. Le sue esperienze mostrano che con nessuna delle combinazioni studiate riesce ad avere una completa insolubilità del fluoborato potassico nei liquidi in cui si fa l'analisi. Ed allora perchè prestar fede ad un metodo di cui palesano l'errore le esperienze stesse sulle quali si fonda?

Dopo i primi tentativi il Thaddeeff esprime l'idea (pag. 603 della sua memoria) che una modificazione del metodo del fluoborato potassico possa servire per scopi tecnici; metto in dubbio questa asserzione e perchè il tempo richiesto per l'esecuzione dell'analisi non darebbe gran vantaggio sul metodo di Gooch, e perchè quasi mai nella pratica si ha a fare con miscele contenenti l'acido borico insieme alla sola potassa. Gli stessi rimproveri si possono poi muovere al metodo perfezionato col quale il Thaddeeff termina la sua memoria.

Basandosi adunque sulle esperienze stesse del Thaddeeff dimostranti l'impossibilità di avere miscele in cui il fluoborato potassico sia completamente insolubile, e sui buoni risultati sempre ottenuti da chi applicò il metodo di Gooch, mi tengo autorizzato a ripetere, come già avevo conchiuso nel mio citato lavoro, che *il metodo di Gooch è l'unico metodo diretto e preciso per la determinazione dell'acido borico.*

Roma. Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università. Febbraio 1898.

Analisi dell' acqua minerale delle RR. Terme di S. Agnese in Bagno di Romagna;

nota di A. PURGOTTI e G. ANELLI.

(*Giunta il 9 maggio 1898*).

Delle acque delle antiche Terme di Bagno di Romagna, quantunque da parecchi autori sin dal secolo scorso fossero state rammentate; e quantunque godessero, specialmente in Toscana, di meritata fama per le loro virtù terapeutiche, pure non si avevano notizie recenti sulla loro composizione.

Le sole ricerche esatte che si conoscevano erano dovute all' illustre Prof. Antonio Targioni Tozzetti che nel 1827 fece delle accuratissime analisi del fango e dell' acqua di Bagno, analisi, pubblicate nel 1828 e con seconda edizione nel 1838 ([1]).

" S. Maria in Bagno — così scrive il prelodato prof. Targioni —
" è una piccola Terra della Romagna Toscana, situata nel ripiano
" di un' angusta valle, o piuttosto foce, circondata da alti monti,
" che sono diramazioni di più alti Appennini, e bagnata dalla sini-
" stra riva del fiume Savio.... " ([2]).

Non essendoci mai recati alla sorgente, ci riportiamo in quanto ai caratteri fisici, che l' acqua presenta al suo scaturire dal suolo, alla descrizione del sopracitato Prof. Targioni:

" Appena estratta dalla sorgente, se si mette quest' acqua in
" una boccia o altro vaso di cristallo ben pulito, si mostra legge-
" rissimamente apalina, ma in brevissimo spazio di tempo e senza
" lasciare depositare alcuna benchè minima parte di materia, ac-
" quista una perfetta trasparenza e limpidezza.

" Sbattendo una certa dose di acqua termale in un vaso adat-
" tato di cristallo, di cui si tenga chiusa la bocca con un dito, si
" vedono sviluppare nell' interno della massa del liquido molte
" bollicelle di gas a guisa di alcuni vini spumanti, e sollevando
" il dito, il gas esce con forza; dopo di che l' acqua diviene lim-
" pidissima. Il sapore di quest' acqua accenna qualche cosa di
" dolciastro e di leggerissimamente alcalino, non molto disgustoso,

([1]) Storia ed analisi chimica delle acque minerali delle Terme Leopoldine dette di S. Agnese nella Terra di S. Maria in Bagno.
Firenze. Tip. della Speranza, 1839.

([2]) Per più esatte notizie storiche vedere la già citata pubblicazione.

" sebbene d' altronde non grato, ed il suo odore è assolutamente " nullo, specialmente dopo un po' di tempo che è stata attinta.... "

Dalla superficie dell' acqua emanano, sempre secondo quanto scrive il Targioni, dei gas costituiti da idrogeno, da metano, da idrogeno solforato, ed anidride carbonica.

La temperatura dell' acqua oscillava nelle diverse sorgenti dai 40° ai 43°,7; la temperatura attuale, gentilmente osservata dal chiar.mo Prof. D. Baldi dell' Università di Pavia, era di 42°, 8 mentre nell' ambiente si aveva una temperatura di 37°, 2.

L' acqua da noi esaminata fu attinta verso la metà dell' ottobre scorso, ed i campioni furono prelevati con tutte le cautele necessarie sotto la direzione del Prof. Baldi a cui siamo lieti di porgere i nostri più vivi ringraziamenti.

L'acqua arrivò in laboratorio in buone condizioni, parte in damigiane, parte in bottiglie a tappo smerigliato, completamente piene, capovolte e munite di apposita chiusura idraulica, per evitare quanto più fosse possibile la sfuggita dei gas.

Era limpida ed incolora e solamente osservata a traverso tubi lunghi un metro si presentava leggermente opalescente e di un colore azzurro verdastro.

Non possedeva alcun odore caratteristico ed aveva un sapore leggermente alcalino, ma non disgustoso.

Dibattuta energicamente, lasciava sviluppare bollicine gassose, non però in grande abbondanza.

Saggiata con la cartolina rossa di tornasole, manifestava una leggera reazione alcalina.

Al fondo dei recipienti ove l' acqua fu mantenuta per parecchio tempo non si osservò nessun notevole deposito terroso, ma solamente un fioccoso, leggero e bianco sedimento di sostanza organica che al microscopio fu riconosciuta esser costituita in massima parte da alghe.

Composizione qualitativa dell' acqua.

Trenta litri di acqua vennero evaporati in capsula di platino e sul residuo si procedè alle ricerche qualitative, con i noti metodi, attenendoci specialmente a quelli consigliati dal Fresenius.

L'analisi qualitativa dette i risultati esposti nella seguente tavola.

Tutte le sostanze che possono riscontrarsi nelle acque minerali

furono ricercate; ma si sono notate solamente quelle di cui si constatò la presenza.

Ammoniaca	tenui quantità
Alluminio	traccio
Ferro	traccio
Manganese	id.
Calcio	piccole quantità
Stronzio	traccie sensibili allo spettroscopio
Litio	piccole quantità
Sodio	forti "
Potassio	piccole "
Magnesio	" "
Acido solforico	" "
Anidride carbonica	forti "
Acido fosforico	traccie
Anidride silicica	piccole quantità
Acido borico	discrete "
Acido nitrico	traccio indosabili
Fluoro	piccole quantità
Cloro	" "
Bromo [1]	tenui quantità
Iodio	" "
Sostanze organiche	piccole quantità.

L' analisi poi, dei gas estratti dall' acqua, ci mostrò che essi erano costituiti da piccole quantità di anidride carbonica, di ossigeno e di metano; il resto fu ritenuto costituito da azoto.

Analisi quantitativa.

Anche in queste ricerche si impiegarono i metodi generalmente da tutti usati, e senza entrare nella particolareggiata descrizione di essi, ci limitiamo ad accennarli.

Gas disciolti.

Questa determinazione fu fatta sull' acqua pervenutaci nelle condizioni sopra descritte. Si procede all' estrazione dei gas per

[1] Il Bromo fu posto anche in evidenza mercè il metodo proposto recentemente dal Boubigny, basato sull'impiego di una cartolina di fluoresceina (Compt. N. 15-17-18 1897). Da nostre esperienze di controllo risulta essere veramente un eccellente metodo per riscontrare anche piccolissime quantità di bromo in presenza di cloro e iodio.

mezzo della pompa a mercurio, ed il loro miscuglio fu caratterizzato e dosato con il metodo di Bunsen: la presenza e la quantità del metano fu determinata mediante l'esplosione nell'eudiometro con l'ossigeno; e quindi con l'assorbimento dell'anidride carbonica formatasi e dell'ossigeno eccedente.

Peso specifico.

Fu determinato per mezzo di picnometri di media grandezza; le pesate furono ridotte al vuoto ed il peso specifico fu riferito all'acqua a 4 gradi.

Residuo solido.

Fu determinato parecchie volte su porzioni di acqua variabili da 100 a 200 cc. L'evaporazione fu eseguita su capsula di platino in un bagno di aria.

Anidride carbonica.

L'anidride carbonica totale fu dosata tre volte in un litro di acqua mediante il metodo ponderale con l'apparecchio descritto dal Fresenius ([1]) basato sull'assorbimento di CO_2 con la potassa.

L'anidride carbonica combinata fu determinata due volte nello stesso apparecchio sul residuo dell'evaporazione di un litro di acqua scaldato lungamente a 120° sino a costanza di peso.

Abbiamo ritenuto che le piccole quantità di silice non potessero alterare notevolmente il risultato delle esperienze, trattandosi che nell'acqua esiste una grande quantità di carbonati.

Il calcolo teorico poi istituito sulle basi trovate dette cifre concordanti con quelle trovate sperimentalmente. L'anidride carbonica libera e semicombinata fu calcolata per differenza, riputando, il metodo di Pettenkofer generalmente seguito, di un'esattezza poco attendibile.

([1]) Traité d'Analy. Ch., 1891, pag. 879.

Cloro, Bromo, Iodo.

La determinazione complessiva dei tre alogeni fu fatta sul residuo, una volta di quattro litri di acqua ed una seconda volta su quello di 6.

Il bromo e lo iodo furono dosati sul residuo di 40 litri di acqua ripreso parecchie volte con alcool. Lo iodo posto in libertà con l'acido nitroso e disciolto nel solfuro di carbonio fu titolato volumetricamente con l'iposolfito. Il bromo fu precipitato e pesato insieme al cloro sotto forma di sale argentico ed il miscuglio riscaldato in corrente di cloro fu nuovamente pesato.

Silice, Calce e Magnesia.

Si impiegò due volte il residuo di 6 litri di acqua; la silice raccolta con le solite precauzioni, fu pesata e quindi si procedè al controllo con acido fluoridrico.

La calce fu precipitata sotto forma di ossalato e pesata allo stato di ossido; la magnesia sotto forma di pirofosfato.

Acido solforico.

Si esperimentò una volta nel residuo di 6 litri di acqua, ed un'altra su quello di 4. Fu precipitato allo stato di solfato di bario; l'evaporazione dell'acqua fu fatta in capsula di platino.

Sodio e Potassio.

Si determinarono prima complessivamente allo stato di cloruri sul residuo una volta di 4 litri ed un'altra di 6. Il potassio fu separato e dosato sotto forma di cloroplatinato.

Litio.

Il residuo di 40 litri di acqua che aveva servito per il dosamento del bromo e dello iodo spossato parecchie volte con alcool ed etere servì per la determinazione spettroscopica del litio secondo il metodo del Föhr.

Ammoniaca.

Il litro di acqua fu distillato nell' apparecchio di Schlösing e l' ammoniaca raccolta fu determinata colorimetricamente con il reattivo di Nessler.

Acido borico.

Si agì sul residuo di 6 litri di acqua ripreso con acido cloridrico ed alcool. La soluzione alcalinizzata con potassa, fu distillata, ed il residuo disciolto in acqua, addizionato di carbonato potassico e filtrato, fu acidificato con acido cloridrico e trattato con il metodo proposto dal Marignac (1).

Sostanze organiche.

Furono determinate con il solito metodo di Kubel con soluzione $\frac{N}{100}$ di permanganato.

I risultati ottenuti sono riassunti nelle seguenti tavole ed espressi secondo l' uso generalmente adottato.

Gas disciolti in 10000 gr. d' acqua.

Ossigeno a 0° e 760^{mm}	cc.	10
Azoto " "	"	54
Metano " "	"	108
Anidride carbonica "	"	115

Sostanze organiche espresse in ossigeno su 10000 gr.

Ossigeno consumato gr. 0,0055

Peso specifico a 15° — d_4^{15} = 1,00088.

Residuo a 180° su 10000 gr. di acqua = gr. 9,0500.

Costituenti del residuo di 10000 grammi di acqua.

Na_2O — Ossido di sodio	gr.	4,5728
K_2O — Ossido di potassio. . . .	"	0,0716

(1) Fresenius, "Traité d' Analy", 1891, p. 555.

Li_2O — Ossido di litio	„	0,0012
NH_4 — Ammonio	„	0,0197
CaO — Ossido di calcio	„	0,0600
MgO — Ossido di magnesio	„	0,0500
CO_2 — Anidride carbonica	„	2,9300
SO_3 — Anidride solforica	„	0,1200
SiO_2 — Anidride silicica	„	0,3060
B_2O_3 — Anidride borica	„	0,7960
Cl — Cloro	„	0,2588
Br — Bromo	„	0,00072
I — Iodo	„	0,00016
Sostanze organiche	„	0,01100
	gr.	919798
Residuo trovato a 180°	„	9,05000

Sostanze disciolte in 10000 grammi di acqua secondo la loro più probabile composizione.

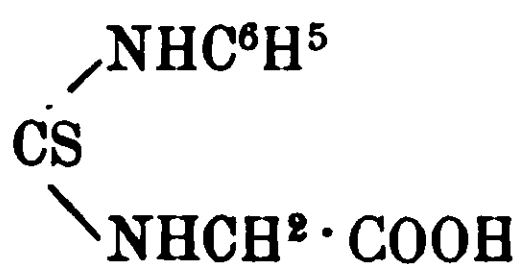
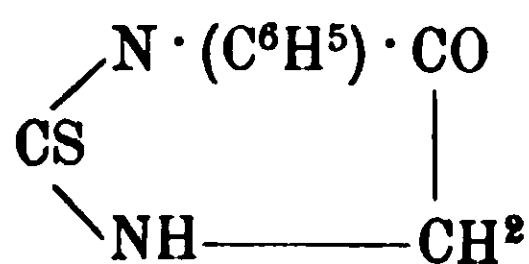
$C_2O_6H_2Ca$	— Bicarbonato di calcio . .	gr.	0,1735
$C_2O_6H_2Na_2$	— Bicarbonato di sodio . .	„	11,0074
SO_4K_2	— Solfato di potassio	„	0,1325
SO_4Na_2	— Solfato di sodio	„	0,1049
Cl_2Mg	— Cloruro di magnesio. . . .	„	0,1187
ClLi	— Cloruro di litio.	„	0,0034
$ClNH_4$	— Cloruro di ammonio. . . .	„	0,0585
ClNa	— Cloruro di sodio	„	0,2116
BrNa	— Bromuro di sodio	„	0,00093
INa	— Ioduro di sodio	„	0,00019
$B_4O_7Na_2$	— Borato di aodio	„	1,1484
SiO_2	— Anidride silicica	„	0,3060
CO_2	— Anidride carbonica (libera) .	„	0,2200
Sostanze organiche	. . . . . .	„	0,0110

Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Pavia.

Sopra i cosidetti acidi feniltioidantoinici; nota di RIZZO NICCOLÒ.

(*Giunta il 5 maggio 1898*).

La letteratura chimica, sotto il nome di acidi feniltioidantoinici registra tre corpi differenti. Uno preparato da Jàger (J. prae. Chemie 1877 [2] 16, 17, 29) per eguali molecole di anilina solfocianato di ammonio ed acido cloracetico; l'altro da P. Meyer (B. 14, 1660) facendo agire la feniltiourea sul cloracetato ammonico; ed il terzo da Aschan (B. 17, 424) è stabile soltanto sotto forma di anidride, la quale si ottiene fondendo la glicocolla coll'isosolfocianato di fenile. La sintesi e le proprietà di quest'ultimo composto vengono espresse esattamente dalla sua formola

$$CS\begin{cases} NHC^6H^5 \\ NHCH^2 \cdot COOH \end{cases} \qquad CS\begin{cases} N \cdot (C^6H^5) \cdot CO \\ NH \text{———} CH^2 \end{cases}$$

acido — anidride

la quale rende anche ragione del perchè si possa desolforare con facilità.

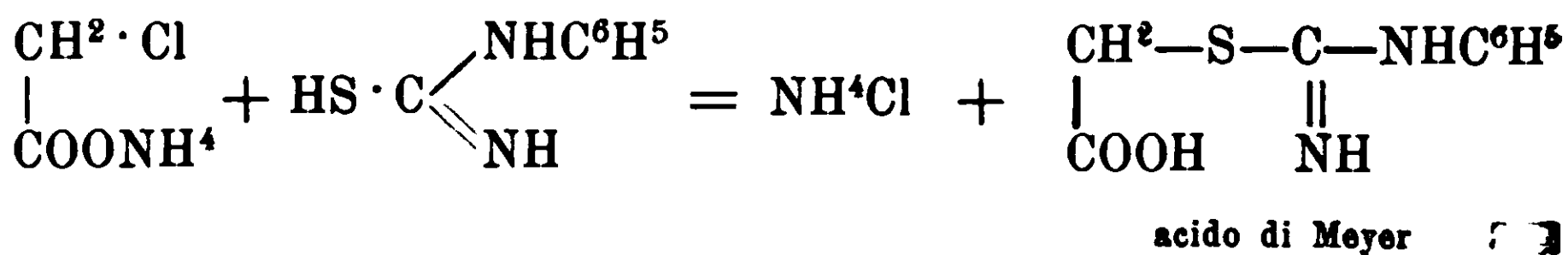
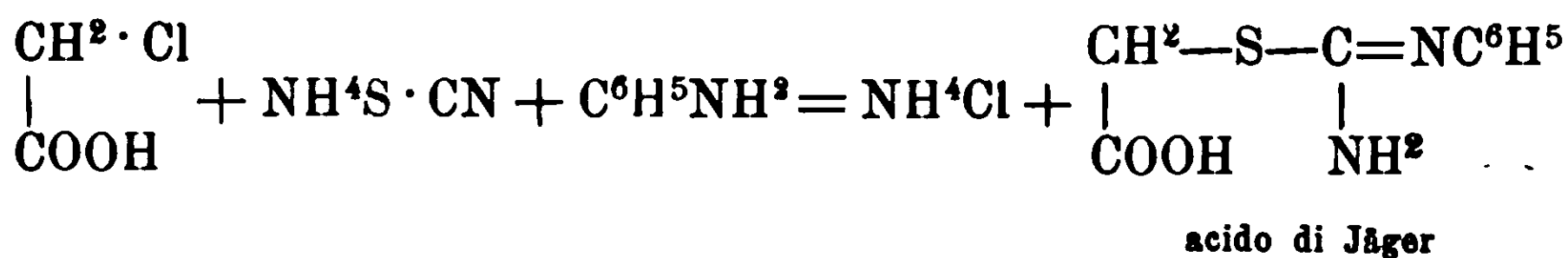
Non può dirsi egualmente degli altri due, le proprietà dei quali non corrispondono alla costituzione loro assegnata.

Secondo gli autori che li hanno studiati, la loro sintesi potrebbe essere rappresentata colle seguenti equazioni:

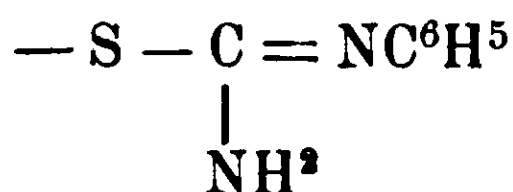
$$\begin{matrix} CH^2 \cdot Cl \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH^4S \cdot CN + C^6H^5NH^2 = NH^4Cl + \begin{matrix} CH^2\text{—}S\text{—}C{=}NC^6H^5 \\ | \qquad\qquad | \\ COOH \qquad NH^2 \end{matrix}$$

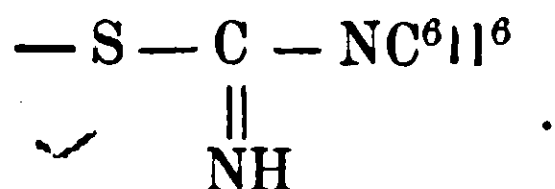
acido di Jäger

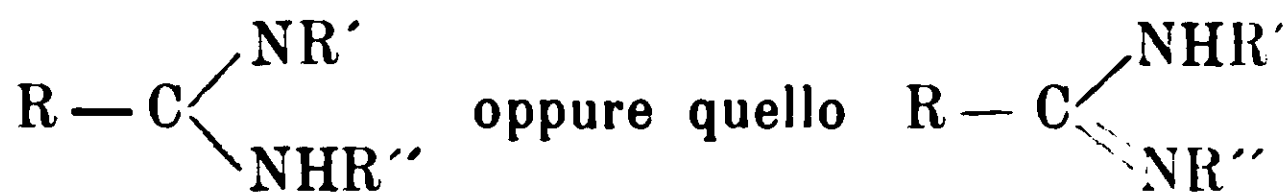
$$\begin{matrix} CH^2 \cdot Cl \\ | \\ COONH^4 \end{matrix} + HS \cdot C\begin{cases} NHC^6H^5 \\ NH \end{cases} = NH^4Cl + \begin{matrix} CH^2\text{—}S\text{—}C\text{—}NHC^6H^5 \\ | \qquad\qquad \| \\ COOH \qquad NH \end{matrix}$$

acido di Meyer

La piccola differenza, che risulta dalle formole di struttura di

questi acidi, non ne spiega bene il diverso comportamento. Così, non si saprebbe giustificare perchè l'acido di Jäger non dia per eliminazione d'acqua la feniltioidantoina, come fa quello di Meyer; nè perchè quello di Meyer non si scinda in acido tioglicolico e fenilurea, come Jäger pretende avvenga nel caso del suo composto. La diversità fra questi due acidi consisterebbe, secondo le formolo soprascritte, proposte dagli autori che li hanno studiati, nella differente posizione di un atomo d'idrogeno. Cioè, l'acido di Jäger conterrebbe il gruppo

$$
\begin{array}{l} -S-C=NC^6H^5 \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\; NH^2 \end{array}
$$

e quello di Meyer il gruppo

$$
\begin{array}{l} -S-C-NC^6H^6 \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad\; NH \end{array}
$$

Ora, due corpi così costituiti non potrebbero chiamarsi isomeri di struttura, ma sarebbero acidi tautomeri; perchè, come ha dimostrato Pechmann (B. 28, 2363), i composti che contengono il gruppo

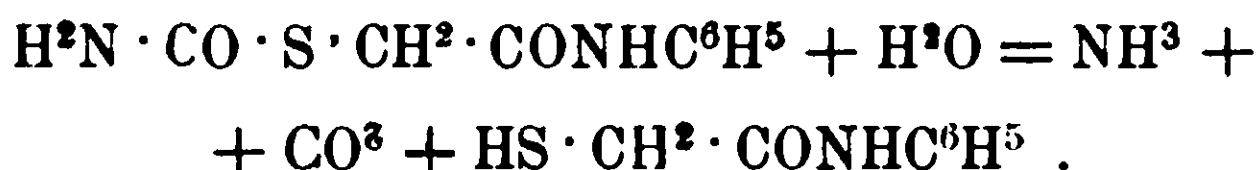
$$
R-C\begin{matrix} \diagup NR' \\ \diagdown NHR'' \end{matrix} \quad \text{oppure quello} \quad R-C\begin{matrix} \diagup NHR' \\ \diagdown NR'' \end{matrix}
$$

sono di fatto identici.

La differenza potrebbe essere di origine storica, analogamente a quella delle ossime, degl'idrazoni e delle anilidi stereo isomeri; e siccome certe ossime, aventi una determinata configurazione, danno per eliminazione intermolecolare d'acqua le anidridi, così uno di essi avrebbe potuto dare l'anidride e l'altro no. Questa ipotesi dovette essere abbandonata, perchè, i due acidi in questione non mostrano il comportamento caratteristico degli stereoisomeri, e trattati con gli agenti che di comune si adoperano per trasformare tali corpi gli uni negli altri restano inalterati, o si decompongono profondamente.

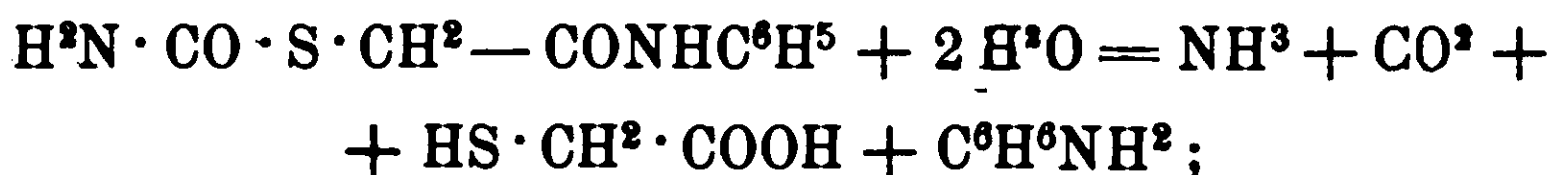
Il così detto acido feniltioidantoinico di Jäger, quello che pur adesso ho particolarmente studiato non possiede inoltre il comportamento di un acido. Esso non è solubile uell'ammoniaca, non nei carbonati alcalini, o trattato con idrato sodico si decompone eliminando ammoniaca; tanto che non si può, ad esempio, titolare. Jäger aveva pure notato che il suo acido non dava sali, sebbene, secondo lui, si sciogliesse nell'acqua comunicandole reazione acida. Ma le prove a tal uopo fatte hanno dimostrato che, quando questo composto si scioglie in acqua si decompone in anilidetioglicolica, ammoniaca ed anidride carbonica. Questo fatto non si può spiegare ammettendo la formola assegnata da Jäger, che sarebbe quella di un acido, risponde bene invece alla natura d'una anilide della forma

$$H^2N \cdot CO-S-CH^2-CONHC^6H^5 ,$$

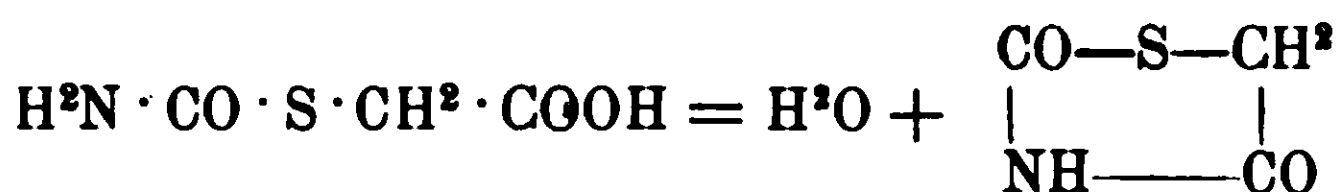
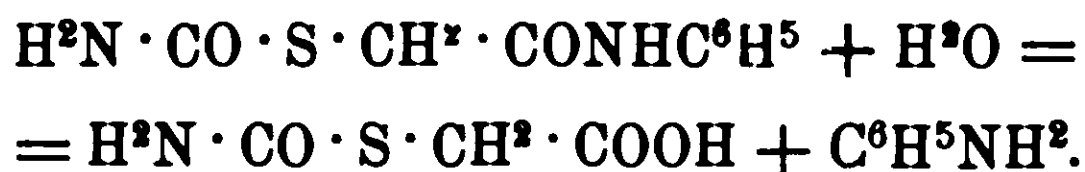
la quale per azione dell'acqua si scinde al posto dello zolfo, così:

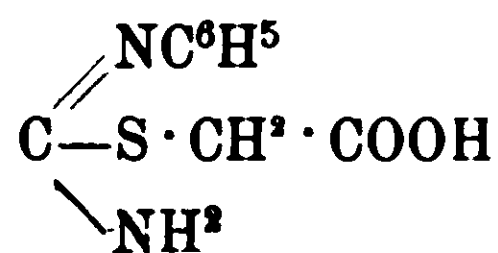
$$H^2N \cdot CO \cdot S \cdot CH^2 \cdot CONHC^6H^5 + H^2O = NH^3 +$$
$$+ CO^2 + HS \cdot CH^2 \cdot CONHC^6H^5 .$$

Questa formola spiega ancora la mancanza delle proprietà acide del composto, ed il suo comportamento con altre sostanze e del quale parlerò in seguito.

Il solo fatto che difficilmente potrebbe spiegarsi colla formola qui assegnata è la sua decomposizione in acido tioglicolico e fenilurea, che Jäger dice di aver ottenuto facendo bollire il composto con acido solforico al 20 $^0/_0$. Ma l'esperienza, rifatta secondo prescrive l'autore, non diede gli stessi risultati, non fornì alcuna traccia di fenilurea, bensì dell'acido tioglicolico, del solfato d'anilina e piccole quantità di un'altra sostanza, che non potè venire analizzata perchè pochissima. Quest'ultima cristallizza dall'acqua in tavolette fondenti a 125-126^0, contiene zolfo ed azoto e probabilmente sarà l'acido senfolacetico. Questa decomposizione può facilmente formolarsi così: Una parte della sostanza viene saponificata tanto dal lato del gruppo anilidico, quanto dal lato del gruppo animidico, e si scinde secondo lo schema:

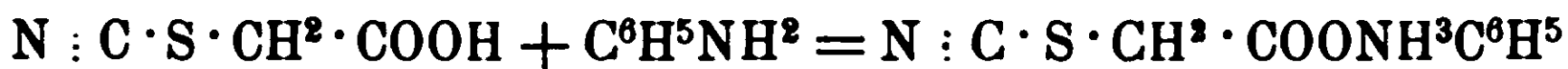
$$H^2N \cdot CO \cdot S \cdot CH^2 - CONHC^6H^5 + 2\,H^2O = NH^3 + CO^2 +$$
$$+ HS \cdot CH^2 \cdot COOH + C^6H^6NH^2 ;$$

mentre l'altra viene saponificata solamente dalla parte del gruppo anilidico, dando l'acido carbammintioglicolico; il quale, in quelle condizioni, perde una molecola d'acqua dando l'acido senfolacetico.

$$H^2N \cdot CO \cdot S \cdot CH^2 \cdot CONHC^6H^5 + H^2O =$$
$$= H^2N \cdot CO \cdot S \cdot CH^2 \cdot COOH + C^6H^5NH^2.$$

$$H^2N \cdot CO \cdot S \cdot CH^2 \cdot COOH = H^2O + \begin{array}{l} CO-S-CH^2 \\ | \qquad\qquad | \\ NH\text{———}CO \end{array}$$

Claëssen ha pure ottenuto il composto di Jäger facendo agire l'anilina sull' acido rodanacetico, e ne ha interpretato la formazione ammettendo che, l' anilina non reagisce sul carbossile dell'acido, bensì sul gruppo (N : C —) della sua molecola e ne conferma la formola data da Jäger

$$C \begin{array}{l} /\!\!/ NC^6H^5 \\ - S \cdot CH^2 \cdot COOH \\ \backslash NH^2 \end{array}$$

Riflettendo che l'acido rodanacetico è un acido abbastanza energico, non si capisce facilmente perchè esso non esplichi questa sua proprietà in presenza dell'anilina e reagisca invece per mezzo del gruppo nitrilico, mentre il suo comportamento naturale sarebbe quello di darne il sale. Ammettendo invece la forma dell'anilide, la sua genesi si spiega agevolmente; perchè, avremo prima la formazione del rodanacetato di anilina, il quale perde una molecola d'acqua, come avviene per l'acido acetico, e si trasforma nell'anilide; mentre il gruppo nitrilico si idrata, risultandone in fine l'anilide dell'acido carbammintioglicolico.

$$N : C \cdot S \cdot CH^2 \cdot COOH + C^6H^5NH^2 = N : C \cdot S \cdot CH^2 \cdot COONH^3C^6H^5$$

$$N : C \cdot C . CH^2 \cdot COONH^3C^6H^5 = H^2N \cdot CO \cdot S \cdot CH^2 \cdot CONHC^6H^5.$$

Prodotti di decomposizione del composto di Jäger.

Questo composto, contrariamente a quanto asserisce l' autore che l'ha preparato, quando viene sciolto in acqua bollente si decompone in gran parte, e se l'ebollizione si prolunga per circa un quarto d'ora la decomposizione è completa. I prodotti che se ne ricavano sono: anidride carbonica, ammoniaca ed anilide tioglicolica. Quest'ultima in soluzione si ossida facilmente trasformandosi nell'aniiide ditiodiglicolica. Ad impedire che ciò avvenga, si eseguisce la decomposizione in ambiente riduttore. Per la qual cosa, si introduce la sostanza in pallone con acqua, e si scalda all'ebollizione per circa un quarto d'ora, mentre vi si fa passare una corrente d'idrogeno solforato. Si deposita per raffreddamento l'anilide tioglicolica in aghetti fondenti a 106-107°. Essa è molto solubile in alcool ed in etere, discretamente in acqua, benzolo e meno in ligroina. La sua soluzione acquosa riduce il cloruro ferrico dando una bella colorazione verde, che presto scompare; mentre si depositano dei fiocchi di anilide ditiodiglicolica. Trattata con nitrato d'argento ammoniacale dà un precipitato bianco che ingiallisce all'aria, e scaldata con acetato basico di piombo si desolforizza. L'anilide tioglicolica ben secca può conservarsi lungamente senza che si alteri.

Analisi:

Gr. 0,2324 di sostanza diedero gr. 0,4964 di CO^2 e gr. 0,1252 di H^2O.

Gr. 0,2241 di sostanza diedero gr. 0,4699 di CO^2 e gr. 0,1139 di H^2O.

Gr. 0,2247 di sostanza diededero 15 cc. e 8 di N. a 20° e 748^{mm} di pressione.

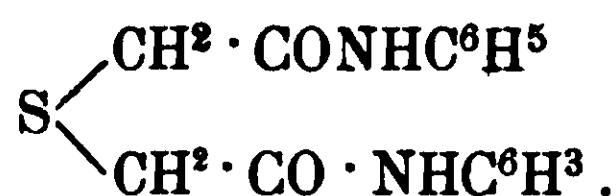
Gr. 0,2231 di sostanza diedero 14 cc. e 6 di N. a 22° e 757^{mm} di pressione.

Calcolato per C^8H^9ONS		Trovato I.	Trovato II.
C	57,48 %	57,25	57,18
H	5,38 „	5,89	5,64
N	8,38 „	7,96	7,42

Una determinazione di grandezza molecolare col metodo crioscopico, impiegando l'acido acetico come solvente, diede:

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Peso molecolare	
		calcolato	trovato
0,913	0,214	167	166

Ho cercato preparare per sintesi l'anilide tioglicolica e confrontarla con quella ottenuta. Per ciò ho fatto passare una corrente d'idrogeno solforato attraverso ad una soluzione alcoolica ammoniacale di cloracetanilide, ed ottenni invece l'anilide tiodiglicolica

$$S\begin{cases}CH^2 \cdot CONHC^6H^5 \\ CH^2 \cdot CO \cdot NHC^6H^3 .\end{cases}$$

fondente a 165°.

Saturando l'ammoniaca alcoolica con idrogeno solforato, indi sciogliendovi la cloracetanilide, ottenni eguale risultato.

Quando il composto di Jäger si scioglie in acqua, in presenza dell'aria, si deposita per raffreddamento una sostanza bianca, in fiocchi formati di aghetti setacei, e fondenti dai 100° ai 140° circa; la quale è uu miscuglio di anilide tioglicolica e di anilide ditiodiglicolica. Cristallizzandola un paio di volte dall'alcool si ossida completamente e si trasforma nell'anilide ditiodiglicolica fondente a 160-161°. Essa si scioglie bene in alcool, un poco meno in etere ed in benzolo, ed è quasi insolubile in ligroina ed in acqua fredda. La sua soluzione, naturalmente, non riduce il cloruro ferrico; e col nitrato d'argento ammoniacale dà un precipitato bianco, che fatto bollire annerisce. All'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2675 diede 20 cc. di N. a 24°,5 e 761^{mm} di press.
" " 0,2855 " 21 cc. di N. a 25° e 759^{mm} di press.
" " 0,2352 " gr. 0,3295 di $BaSO^4$.
" " 0,2805 " " 0,5920 di CO^2 e gr. 0,1185 di H^2O

Calcolato per $C^{16}H^{16}N^{2}S$		Trovato I.	Trovato II.
C	57,83 %	57,25	—
H	4,82 „	4,69	—
N	8,43 „	8,44	8,25
S	19,27 „	19,24	—

Ho determinato la grandezza molecolare di questa sostanza impiegando il metodo crioscopico e l'acido acetico come solvente.

Concentrazione	Abbass. termometrico	Peso molecolare calcolato	Peso molecolare trovato
0,9123	0,124	332	287

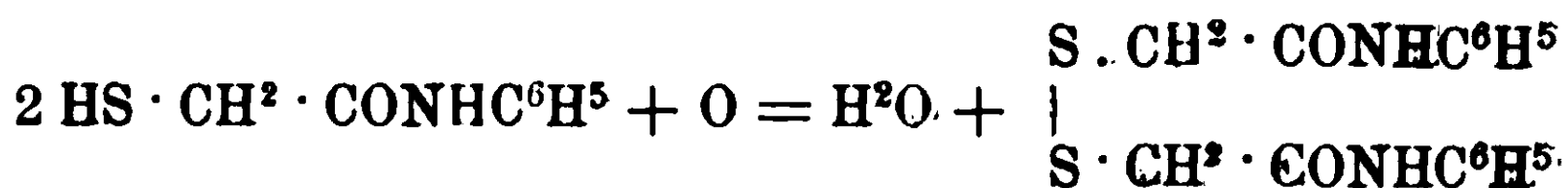
Siccome la sostanza non è molto solubile nell'acido acetico a freddo, così, dopo tre letture del punto di congelamento la sua soluzione s'è intorbidata, depositando il composto inalterato. Allora son ricorso al metodo ebollioseopico, ed ho dapprima impiegato il benzolo come solvente,

Concentrazione	Innalzamento del punto di ebollizione	Peso molecolare calcolato	Peso molecolare trovato
0,594	0,047	332	337

Ma, aggiungendo altra sostanza alla soluzione mi sono accorto che restava indisciolta, per cui, impiegando sempre il metodo ebollioscopico, son ritornato al primitivo solvente, cioè all'acido acetico.

Concentrazione	Innalzamento del punto d'ebollizione	Peso molecolare trovato
0,51	0,044	290
1,38	0,114	306

La formazione dell'anilide ditiodiglicolica si rappresenta facilmente così:

$$2\,HS\cdot CH^2\cdot CONHC^6H^5 + O = H^2O + \begin{array}{l} S\cdot CH^2\cdot CONHC^6H^5 \\ | \\ S\cdot CH^2\cdot CONHC^6H^5 \end{array}$$

Preparazione del derivato metilico dell'anilide tioglicolica.

Questo derivato metilico può ottenersi tanto partendo dal composto di Jäger, quanto dall'anilide tioglicolica. Nel primo caso si scioglie la sostanza nell'alcool metilico contenente la quantità calcolata di metilato sodico, vi si aggiunge l'ioduro di metile e si fa bollire a ricadere fino a che non si forma più ioduro di sodio. Oppure si sospende la sostanza in acqua, vi si aggiunge a poco a poco le quantità molecolari di soda caustica e di ioduro di metile e si agita fortemente. Analogamente può osservarsi nel secondo caso.

Se la reazione si fa in alcool metilico, distillato questo solvente, si riprende il residuo con acqua e la sostanza, che si precipita, si fa rapprendere agitando e si raccoglie su filtro. Se invece la reazione si eseguisce in acqua, dopo aver agitato per circa un'ora, il prodotto si raggruma al fondo del palloncino e può raccogliersi facilmente.

Il derivato metilico che se ne ottiene è molto solubile in alcool, etere, benzolo e cloroformio; poco in ligroina, e cristallizza bene da un miscuglio di etere e ligroina in aghetti duri fondenti a 80° od in scquametti fondenti a 76°.

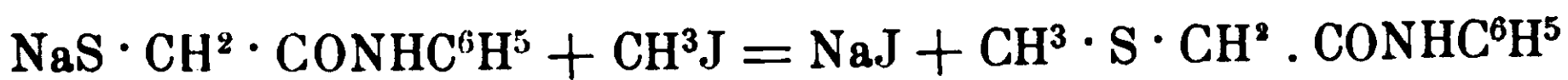
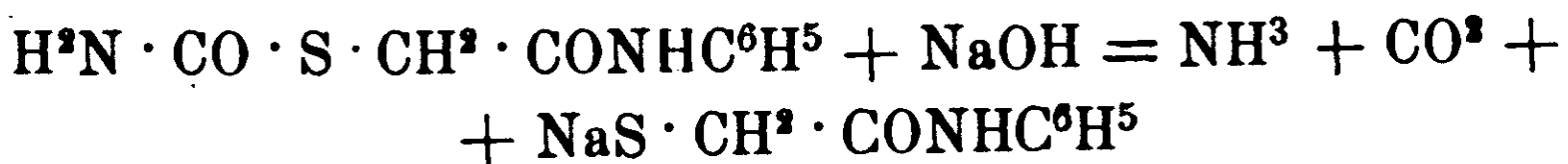
Analisi:

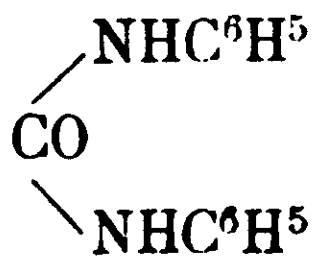
Gr. 0,2578 di sostanza diedero cc. 17,9 di N. a 24° e 757^{mm} di press.
„ 0,2262 „ „ „ 14,5 di N. a 20° e 755^{mm} „
„ 0,2195 „ „ gr. 0,4840 di CO^2 e gr. 0,1366 di H^2O.
„ 0,2418 „ „ „ 0,5300 di CO^2 e gr. 0,1406 di H^2O.
„ 0,2374 „ „ „ 0,5141 di CO^2 e gr. 0,1434 di H^2O.
„ 0,4160 „ „ „ 0,5368 di $BaSO^4$.
„ 0,3062 „ „ „ 0,3954 di $BaSO^4$.

Calcolato per $C^9H^{11}ONS$		Trovato I.	Trovato II.	Trovato III.
C	59,67 %	60,13	59,92	60,20
H	6,08 „	6,91	6,50	6,70
N	7,73 „	7,96	7,26	—
S	17,68 „	17,75	17,73	—

La reazione che avviene può esprimerci colle equazioni:

$$H^2N \cdot CO \cdot S \cdot CH^2 \cdot CONHC^6H^5 + NaOH = NH^3 + CO^2 +$$
$$+ NaS \cdot CH^2 \cdot CONHC^6H^5$$

$$NaS \cdot CH^2 \cdot CONHC^6H^5 + CH^3J = NaJ + CH^3 \cdot S \cdot CH^2 . CONHC^6H^5$$

Azione dell'anilina sul composto di Jäger.

Se si fa bollire un miscuglio di questo composto con eccesso di anilina, si osserva, formazione di solfuro di ammonio, separazione di zolfo ed annerimento della sostanza. Raffreddato il palloncino e ripreso il contenuto con acqua ed acido cloridrico, (per sciogliere l'eccesso d'anilina) si ottiene un corpo bruno, vischioso, il quale raccolto su filtro e seccato su mattonella porosa diviene cristallino. Dall'alcool si depone in aghetti bianchi fondenti a 235^0 e dai risultati dell'analisi si scorge essere la difenilurea simmetrica

Analisi:

Gr. 0,2300 di sostanza diedero 26 cc. di N. a 11^0,1 e 757^{mm} di pressione.

Gr. 0,2809 di sostanza diedero 23 cc. di N. a 10^0 e 760^{mm} di press.

Gr. 0,2629 di sostanza diedero gr. 0,1422 di H^2O e gr. 0,7132 di CO^2.

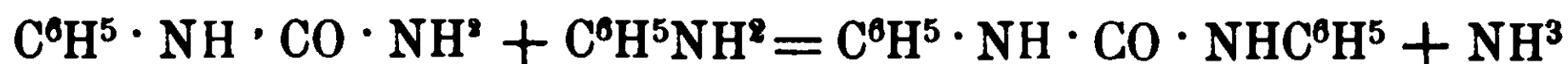
	Calcolato per $C^{13}H^{12}N^2S$	Trovato	
		I.	II.
C	73,58 %	73,87	—
H	5,56 "	6,00	—
N	13,20 "	13,40	14,05

L'andamento di questa reazione, secondo la formola stabilita può

formularsi così: L'anilina agendo analogamente all'acqua, scinde il composto in fenilurea ed anilide tioglicolica,

$$H^2N \cdot CO \cdot S \cdot CH^2 \cdot CONHC^6H^5 + C^6H^5NH^2 =$$
$$= NH^2 . CO \cdot NHC^6H^5 + HS \cdot CH^2 \cdot CONHC^6H^5$$

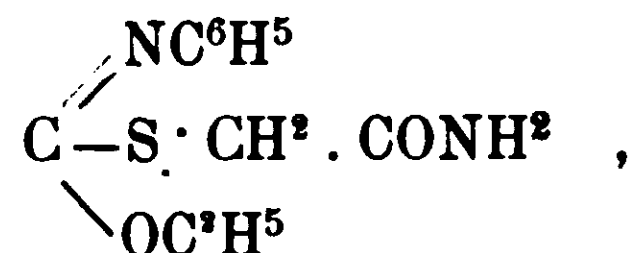
indi, sostituendo il gruppo ammidico nella fenilurea, mette in libertà l'ammoniaca e forma la difenilurea

$$C^6H^5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH^2 + C^6H^5NH^2 = C^6H^5 \cdot NH \cdot CO \cdot NHC^6H^5 + NH^3$$

Ho cercato isolare gli altri prodotti della decomposizione; ma, anco cambiando le condizioni dell'esperienza, non vi sono riuscito.

Tentativi di sintesi.

Azione della cloracetammide sul feniltiouretano.

Scopo di questa reazione è stato quello di ottenere un composto della forma

$$C \begin{cases} = NC^6H^5 \\ -S \cdot CH^2 . CONH^2 \\ -OC^2H^5 \end{cases} ,$$

e giungere per saponificazione del gruppo ossietiiico ad un isomero del composto di Jäger,

$$C^6H^5 \cdot NH\,CO—S—CH^2 \cdot CONH^2$$

ed escludere questa formola, che avevo creduto per esso possibile, prima di averne studiato la decomposizione con acqua.

Ho sciolto gr. 4 d'idrato sodico nella minore quantità d'acqua possibile, vi ho aggiunto 400 cc. di alcool, gr. 16,7 di feniltiouretano, gr. 9,30 di cloracetammide e scaldato il tutto a ricadere per 8 ore. Eliminato il solvente e ripreso il residuo con acqua, ebbi una sostanza oleosa, che in breve divenne solida, specialmente agitando. Essa è molto solubile in alcool ed etere, pochissimo in

ligroina, e cristallizza bene da un miscuglio di tre parti di etere ed una parte di ligroina, in aghetti bianchi fondenti a 93-94°.

Analisi:

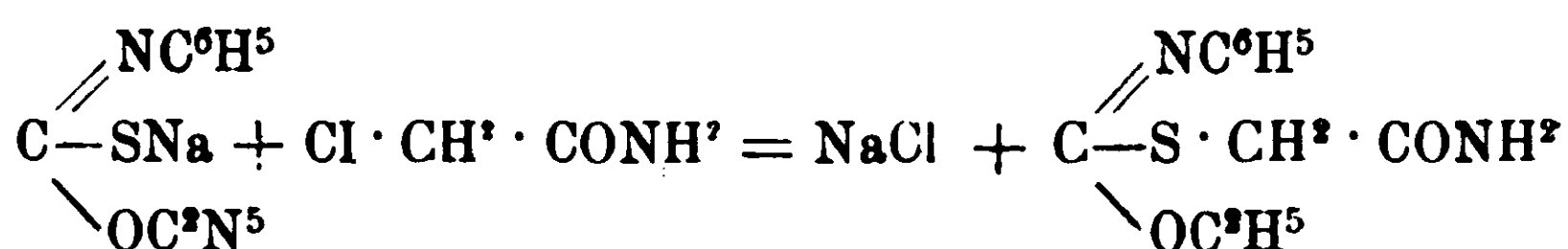
Gr. 0,2706 di sostanza diedero 24 cc. di N a 15° e 752mm di press.

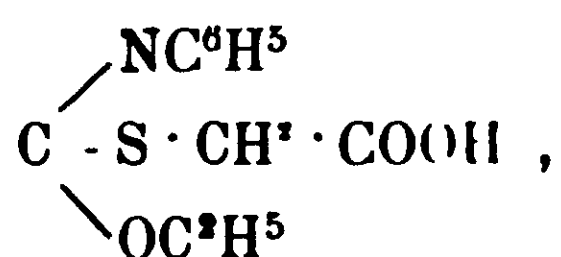
„ 0;2348 „ „ 23 cc. di N a 17° e 756mm „

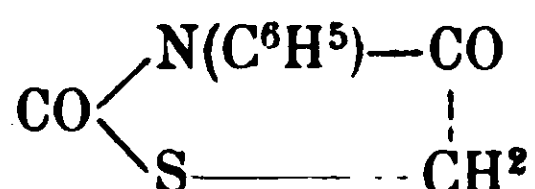
„ 0,2676 „ „ gr. 0,2598 di $BaSO^4$.

Calcolato per $C^{11}H^{14}O^2N^2S$		Trovato I.	Trovato II.
N	11,77 %	12,37	11,58
S	13,44 „	13,30	—

La reazione è dunque avvenuta nel modo previsto.

$$C{\begin{smallmatrix} // NC^6H^5 \\ -SNa \\ \backslash OC^2N^5 \end{smallmatrix}} + Cl\cdot CH^2\cdot CONH^2 = NaCl + C{\begin{smallmatrix} // NC^6H^5 \\ -S\cdot CH^2\cdot CONH^2 \\ \backslash OC^2H^5 \end{smallmatrix}}$$

Ma, i tentativi onde giungere al composto prefissomi, saponificando il gruppo ossietilico, non hanno corrisposto alle mie previsioni; poichè, questo corpo, che possiamo chiamare acetammide feniltiouretano, trattato con gli acidi e coll'anidride acetica, dove è solubile, si trasforma in fenilsenfolglicolid. Probabilmente ciò avviene perchè si forma prima l'acido

$$C{\begin{smallmatrix} / NC^6H^5 \\ -S\cdot CH^2\cdot COOH \\ \backslash OC^2H^5 \end{smallmatrix}},$$

Il quale, come hanno dimostrato Liebermann e Woeltzkou (A., 207, 127), non può esistere allo stato libero, e si trasforma immediatamente nel fenilsenfolglicolid

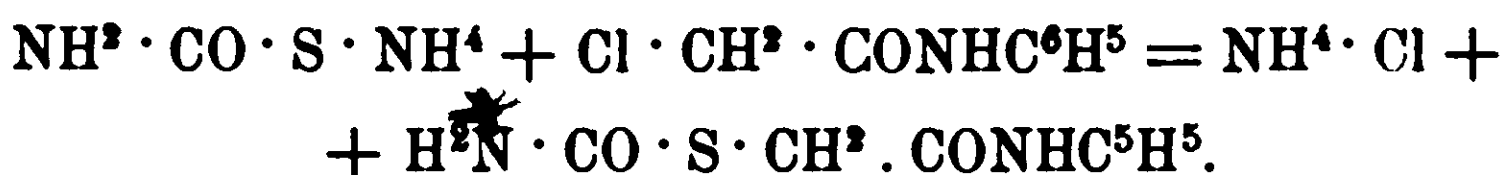
$$CO{\begin{smallmatrix} / N(C^6H^5)-CO \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \backslash S\text{———}CH^2 \end{smallmatrix}}$$

Azione della cloracetanilide sul tiocarbammato ammonico e sulla santogenammide.

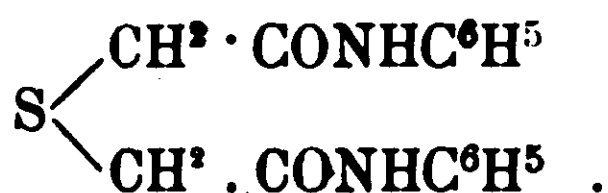
Siccome il composto di Jäger, per la semplice azione dell'acqua

si scinde in anilide tioglicolica, ammoniaca ed anidride carbonica, ho creduto utile tentare di giungere, per mezzo di una sintesi semplice ad un corpo della forma

$$H^2N \cdot CO \cdot S \cdot CH^2 \cdot CONHC^6H^5.$$

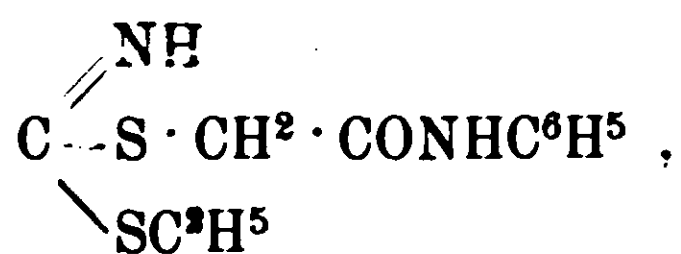
Perciò ho fatto reagire la cloracetanilide sul tiocarbammato ammonico, sperando che la reazione fosse andata secondo l' equaziono

$$NH^2 \cdot CO \cdot S \cdot NH^4 + Cl \cdot CH^2 \cdot CONHC^6H^5 = NH^4 \cdot Cl +$$
$$+ H^2N \cdot CO \cdot S \cdot CH^2 . CONHC^5H^5.$$

Il tiocarbammato ammonico, preparato col metodo di Klasen, raccolto rapidamente su filtro e seccate fra carta, venne fatto reagire in solnzione alcoolica con la quantità equimolecolare di cloracetanilide, scaldando a b. m. Distillato il solvente è rimasta una sostanza bianca fondente a 165^0, che l'analisi dimostrò essere l'anilide tiodiglicolica

$$S\begin{cases} CH^2 \cdot CONHC^6H^5 \\ CH^2 . CONHC^6H^5 \end{cases} .$$

Gr. 0,2788 di sostanza diede 21 cc. di N. a 13^0,3 e 760^{mm} di press.
„ 0,2792 „ „ 21 cc. di N. a 11^0,3 e 760^{mm} „
„ 0,2542 „ „ gr. 0,1972 di $BaSO^4$.
„ 0,2482 „ „ gr. 0,1334 di H^2S e gr. 0,5826 di CO^2.

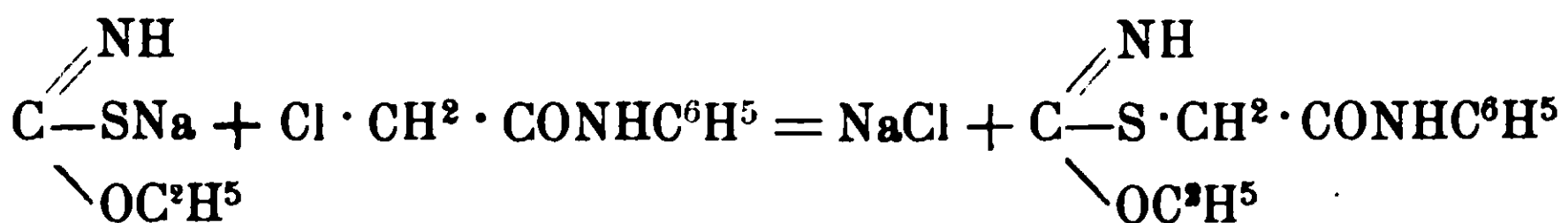
Calcolato per $C^{16}H^{16}O^2N^2S$		Trovato I.	Trovato II.
N	9,33 %	8,98	9,21
S	10,66 „	10,65	—
C	64,00 „	64,02	—
H	5,33 „	5.97	—

Volendo preparare un composto della forma

$$C\begin{cases}\diagup\!\!\diagup NH \\ -S \cdot CH^2 \cdot CONHC^6H^5 \\ \diagdown SC^2H^5\end{cases} ,$$

che, per saponificazione del gruppo ossietilico fornisse il corpo

$$NH^2 \cdot CO \cdot S \cdot CH^2 \cdot CONHC^6H^5 ,$$

ho fatto reagire la santogenammide sulla cloracetanilide in presenza d'idrato sodico

$$C\begin{cases}\diagup\!\!\diagup NH \\ -SNa \\ \diagdown OC^2H^5\end{cases} + Cl \cdot CH^2 \cdot CONHC^6H^5 = NaCl + C\begin{cases}\diagup\!\!\diagup NH \\ -S \cdot CH^2 \cdot CONHC^6H^5 \\ \diagdown OC^2H^5\end{cases}$$

Le quantità equimolecolari di queste sostanze vennero sciolte in alcool e fatti bollire a ricadere. Separato per filtrazione il cloruro di sodio formatosi, e distillato il solvente, ho purificato il residuo cristallizzandolo dall' alcool. Ottenni così gli aghetti bianchi fondenti a 165^0, i quali all'analisi diedero i seguenti risultati:

Gr. 0,2151 di sostanza diedero gr. 0,1698 di $BaSO^4$.
„ 0,2030 „ „ „ 0,1556 „
„ 0,2396 „ „ 19 cc. di N a 11^{0}5 e 760^{mm} di press.

Calcolato per $C^{16}H^{16}O^2N^2S$		Trovato I.	Trovato II.
S	10,66	10,84	10,54
N	9,33	9,71	—

i quali coincidono con i precedenti, e mostrano che, anco questa volta, s'è formata l'anilide tiodiglicolica. Essa era stata ottenuta da Anschütz e Biernaux (A. 273, 71) facendo agire il cloruro dell'acido tiodiglicolico, sciolto in etere assoluto, con 8 molecole di anilina e raffreddando a -18^0. I metodi qui esposti mi sembrano più semplici.

Azione della cloracetanilide sui solfocianati metallici.

Scaldando a b. m. una soluzione alcoolica di rodanato di bario e cloracetanilide in quantità equimolecolari, ottenni una sostanza intensamente colorata in giallo, la quale, dopo parecchie cristallizzazioni ed averla fatta bollire con carbone animale, divenne paglierina e fuse a 172°.

Da una determinazione di azoto si ebbe:

per gr. 0,2193 di sostanza cc. 26,6 di N. a 26° e 756^{mm} di press.

Calcolato per C^9H^8ONS	Trovato
14,58 %	14,10

Impiegando il rodanato d'ammonico, invece di quello di bario, ottenni un prodotto bianco fondente a 173–175°, e determinato l'azoto ebbi:

per gr. 0,1500 di sostanza cc. 18,2 di N. a 17°,5 e 762^{mm} di pressione.

Calcolato per C^9H^8ONS	Trovato
14,58 %	14,32

La rodanacetanilide è una sostanza che si scioglie bene in alcool ed in acqua bollente, e cristallizza in aghetti fondenti, quando sono puri, a 176°.

Lo scopo per cui avevo preparato questa anilide è stato quello di farle sommare una molecola d'acqua e trasformarla nel prodotto cercato

$$NH^2 \cdot CO \cdot S \cdot CH^2 \cdot CONHC^6H^5 .$$

Ma questa proprietà, così pronunciata nell'acido rodanacetico non sembra appartenere egualmente alla sua anilide, tanto che, sono riusciti infruttuosi i tentativi a tale oggetto fatti.

Colgo qui l'occasione per ringraziare vivamente il dott. A. Miolati, il quale mi suggerì l'idea del presente lavoro, cominciato nel

laboratorio di Chimica di Roma e proseguito in quello di Messina, grazie alla ospitalità gentilmente concessami dal Prof. G. Errera.

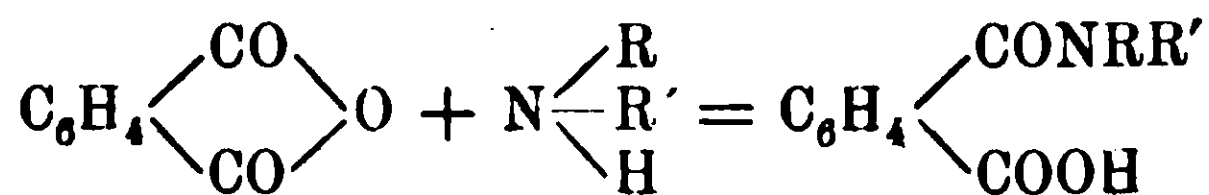
Messina. Laboratorio chimico della R. Università.

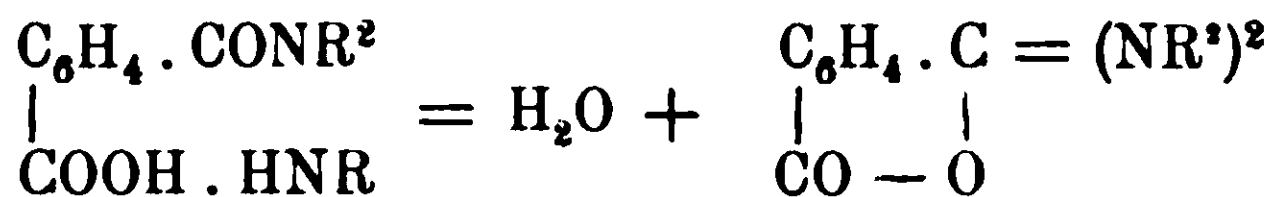
Azione dell'anidride ftalica sulla p- e m-ossidifenil-ammina;

nota di A. PIUTTI e R. PICCOLI

(Giunta il 15 maggio 1898).

In un lavoro pubblicato circa quindici anni fa da uno di noi sopra l'azione dell'anidride ftalica sulle monoammine seconda-rie ([1]) venne dimostrato: 1.° Che molecole uguali di anidride e di ammina si uniscono direttámente senza eliminazione di acqua per dare l'acido ftalammico disostituito:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + N\begin{matrix}/R\\-R'\\ \backslash H\end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CONRR'\\COOH\end{matrix}\right.$$

2° Che una molecola di anidride agisce sopra due molecole di ammina formando il ftalammato della base, da cui con eliminazione di acqua si forma successivamente il derivato tetrasostituito di una diammide ftalica asimetrica:

$$\begin{matrix}C_6H_4\,.\,CONR^2\\ |\\ COOH\,.\,HNR\end{matrix} = H_2O + \begin{matrix}C_6H_4\,.\,C = (NR^2)^2\\ |\qquad\quad |\\ CO - O\end{matrix}$$

Una simile reazione dell'anidride ftalica sopra ammine secondarie ossigenate (m-ammidofenoli alchilati) condusse più tardi (1887) ([2]) alla scoperta di una bellissima serie di materie colo-

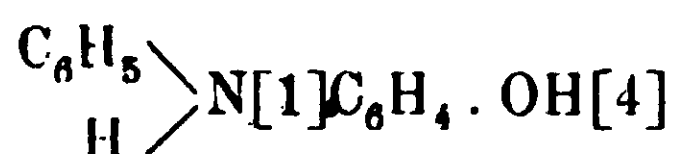
([1]) Gazz. Chim. (1883) XIII, 542. Liebig's Ann. 227, 181.

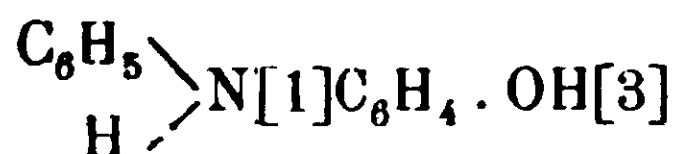
([2]) Ber. XXI. Ref. 682, Badische Anilin und Sodafabrik in Ladwigshafen a/Rh. — DP 44002, 18 nov. 1887.
Ber. XXI. Ref. 920, Id. DP 45263, 14 Febbr. 1888.

ranti: le *rodamine;* ma in quelle preparazioni industriali, nelle quali sono specialmente adoperati disidratanti (H_2SO_4, $ZnCl_2$), non vennero isolati derivati ammidici analoghi a quelli ottenuti da uno di noi colle basi non ossigenate, od almeno nulla abbiamo potuto trovare nella letteratura che avevamo a disposizione. Scaldando insieme anidride ftalica e m-ammidofenoli alchilati (V. Pat. 44002) si ottennero prodotti intermedi di grande importanza per la costituzione delle rodamine, ma queste sostanze si comportano come acidi ammidocarbonici [1].

Ora, in seguito ai lavori fatti in questo laboratorio sui derivati degli ammidofenoli con acidi bibasici, avevamo un certo interesse di riprendere quella reazione con le basi secondarie ossigenate (le quali hanno ad un tempo funzione amminica e fenolica), tanto per vedere se davano i derivati ammidici, come le ammine secondarie non ossigenate, quanto per confrontare farmacologicamente le sostanze che si sarebbero potute così ottenere coi corrispondenti derivati degli ammidofenoli che possedono proprietà antipiretiche ed analgesiche rimarchevoli.

Venne perciò intanto studiata l'azione dell'anidride ftalica sopra la p-ossidifenilammina (p. fenilammidofenolo):

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \Big\rangle N[1]C_6H_4 . OH[4]$$

e sopra la m-ossidifenilammina (m-fenilammidofenolo):

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \Big\rangle N[1]C_6H_4 . OH[3]$$

che in parte abbiamo preparate, e in parte avute liberalmente dalla *Farbenwerke vorm.: Meister, Lucius et Brüning di Höchst a/M.*

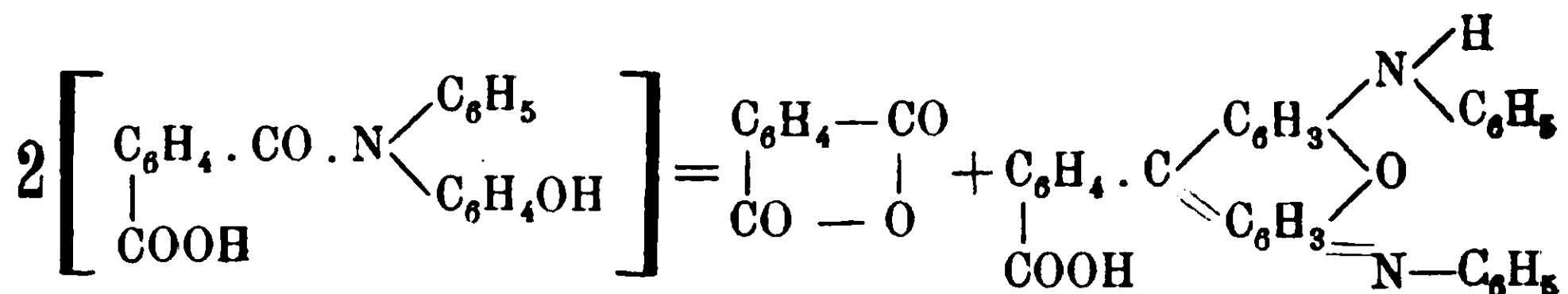
Ber. XXII. Ref. 788, Id. DP 48781, 1. febbr. 1889.
" " Ref. 422, Id. DP 47451, 18 marzo 1888.
Ber. XXII. Ref. 625, Farbw. vorm. Meister Lucius et Brüning Höchst a/m DP 48367, 3 luglio 1888.
Ber. XXIII. Ref. 682, Forbenfabr. vorm. Fr. Bayer et C. Elberfeld DP 51983, 15 Dicembre 1888.
Bull. Soc. Chim. [3] 7 523-527. P. Monnet, Monit. Scient., 4. serie, t. XI, II, p. 177.

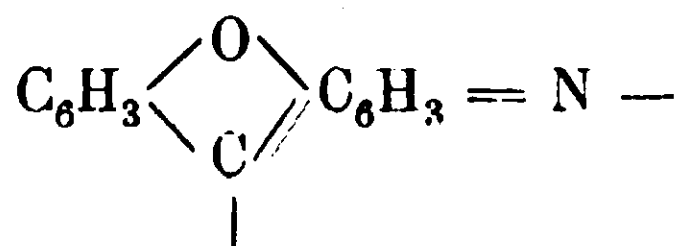
[1] Pat. 85931 Chem. Zeit. 1896, pag. 829 e 549.

I risultati ottenuti con queste due basi ossigenate furono i seguenti:

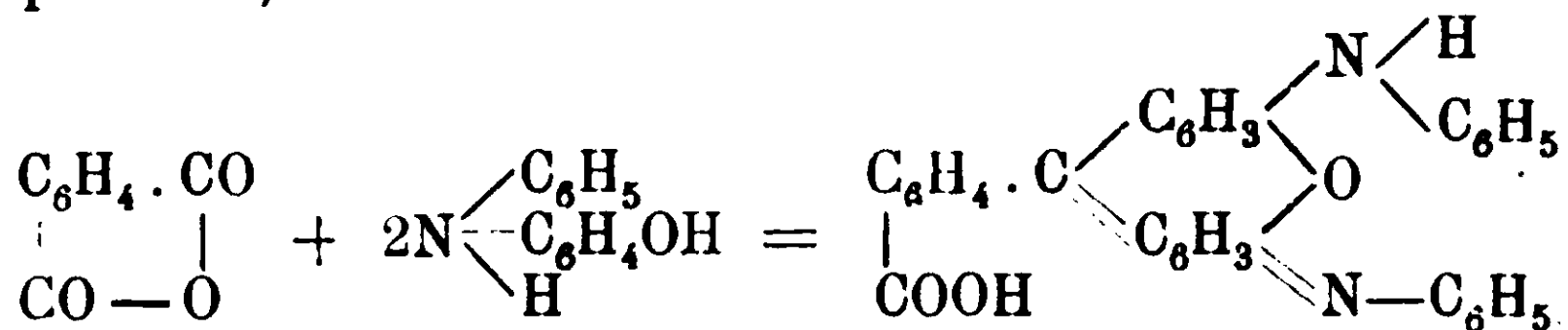
I. Gli acidi ftalammici disostituiti si formano tanto facilmente come colle ammine non ossigenate; essi però sono meno stabili dei derivati di queste, poichè scaldati verso il loro punto di fusione, si dissociano con eliminazione di anidride ftalica e di acqua.

Nel caso della m-ossidifenilammina l'acido ftalammico, che è incoloro, si trasforma nella *difenilrodamina* fortemente colorata in violetto, secondo l'equazione:

$$2\left[\begin{array}{l} C_6H_4 . CO . N\begin{array}{l}\diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_4OH\end{array} \\ | \\ COOH \end{array}\right] = \begin{array}{l} C_6H_4 - CO \\ | \qquad\quad | \\ CO - O \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_4 . C \\ | \\ COOH \end{array}\begin{array}{l} \diagup C_6H_3 \diagdown N\begin{array}{l}\diagup H \\ \diagdown C_6H_5\end{array} \\ \qquad\quad > O \\ \diagdown C_6H_3 = N - C_6H_5 \end{array}$$

II. Tale trasformazione comincia anche prima del punto di fusione con quei derivati dell'acido ftalammico il cui H carbossilico è sostituito con radicali alcoolici; se la sostituzione è invece avvenuta nell'H fenolico, la materia colorante non si forma, o si forma solo ad una temperatura superiore al punto di fusione, essendo in questo secondo caso meno facile la costituzione del gruppo chinoïdico:

$$C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown C \diagup\!\!\diagup \\ | \end{array} C_6H_3 = N -$$

che è il cromoforo della rodamina.

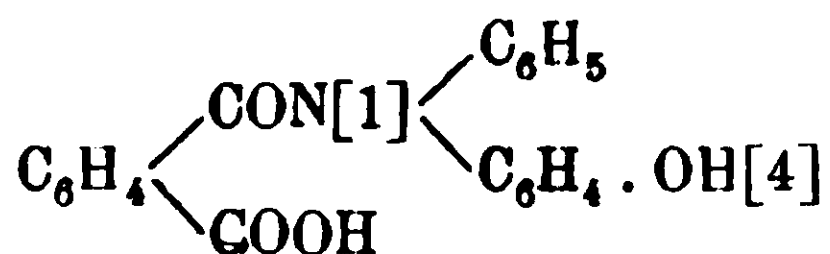
III. Le ftalidi sostituite non si formano od almeno non si sono potute isolare; la eliminazione di acqua, nel caso della m-ossidifenilammina, avviene fra l'H dei gruppi fenilici di due molecole di ammina e l'ossigeno carbonilico dell'anidride ftalica, in modo che invece della ftalide si forma il chinoide carbossilato corrispondente, ossia la rodamina:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . CO \\ | \qquad\quad | \\ CO - O \end{array} + 2N\begin{array}{l}\diagup C_6H_5 \\ - C_6H_4OH \\ \diagdown H\end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4 . C \\ | \\ COOH \end{array}\begin{array}{l} \diagup C_6H_3 \diagdown N\begin{array}{l}\diagup H \\ \diagdown C_6H_5\end{array} \\ \qquad\quad > O \\ \diagdown C_6H_3 = N - C_6H_5 \end{array}$$

In ciò che segue viene esposta la parte sperimentale.

Azione dell'anidride ftalica sulla p-ossidifenilammina.

1.° Reazione fra molecole uguali di anidride e di ammina.

Acido p-ossidifenilftalammico.

$$C_6H_4\begin{cases} CON[1]\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4 . OH[4] \end{cases} \\ COOH \end{cases}$$

Quantità equimolecolari di anidride ftalica e di p-ossidifenilammina si scaldano io palloncino a bagno di sabbia. La mescolanza comincia a fondere intorno ai 60°; verso i 150° svolge un po' di acqua e solidifica; dai 150° ai 195° rifonde ed a questa temperatura è utile mantenerla per qualche tempo. La massa fusa viene allora versata in un mortaio di porcellana, triturata e quindi esaurita con soluzione di carbonato sodico, che scioglie l'acido ftalammico lasciando indietro le sostanze colorate che altrimenti non si potrebbero togliere neppure con ripetute cristallizzazioni dai solventi ordinarî.

Il p-ossidifenilftalammato sodico così ottenuto, trattato con acido cloridrico, dà un precipitato amorfo dell'acido ftalammico, il quale, raccolto sopra un filtro e lavato con acqua, viene cristallizzato dall'alcool acquoso, previa, occorrendo, decolorazione con carbone animale.

Si presenta in prismi incolori, o leggermente giallognoli, anidri, fusibili ai 191°-192°; non si scioglie nell'acqua; è solubilissimo invece nell'alcool, etere ed acido acetico. Con soluzioni acquose alcaline forma sali solubili da cui precipita inalterato per aggiunta di un acido forte. Si scioglie a caldo nell'acido nitrico colorandosi in giallo. Scaldato con acido solforico concentrato dà una intensa colorazione azzurra, che in presenza di alcool o di acqua scompare. Ai 100° non si altera, ma scaldato sopra il punto di fusione perde acqua ed anidride ftalica, dando una massa colorata in bruno, quasi insolubile negli ordinarii solventi.

L'acido ripetutamente purificato dette nell'analisi i seguenti risultati:

I. Sostaoza = gr. 0,2610; CO_2 = gr. 0,6886; H_2O = gr. 0,1089.

II. Sostanza = gr. 0,2422; CO_2 = gr. 0,6401; H_2O = gr. 0,1059.

III. Sostanza = gr. 0,3003 ; N = c.c. 10,80 a 23° e mm. 755,5 di pressione, corrispondenti a c.c. 9,626 a 0° e 760 mm. ; uguali a gr. 0,01209 di azoto.

Ossia in 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $C_{20}H_{15}NO_4$
	I.	II.	III.	
C	71,95	72,07	—	72,07
H	4,63	4,85	—	4,50
N	—	—	4,026	4,20

Le analisi dei suoi sali di argento e di rame dimostrano che è monobasico.

p-Ossidifenilftalammato di argento: $C_{20}H_{14}NO_4Ag\,3^1/_2\,H_2O$. — Si ottiene a freddo per doppia decomposizione del sale ammonico con la quantità calcolata di nitrato di argento. È un poco colorato, ma inalterabile alla luce; contiene acqua di cristallizzazione che ai 100° non perde intieramente.

Due diverse preparazioni dettero i seguenti risultati:

	Sale d'argento	Ag. ottenuto	Ag. %
1ª.	gr. 0,4093	gr. 0,0875	21,37
2ª.	„ 0,4338	„ 0,0932	21,48

Argento calcolato pel sale con $3\,^1/_2\,H_2O$ = 21,47.

Ci siamo ripetutamente convinti che questo sale, contrariamente a quanto avviene di regola nei sali d'argento, contiene acqua di cristallizzazione.

p-Ossidifenilftalammato di rame: $(C_{20}H_{14}NO_4)_2Cu\,.\,4H_2O$. — Si ottiene trattando il sale ammonico con lieve eccesso di soluzione di acetato di rame. Il precipitato verde chiaro, lavato più volte con acqua per decantazione, e poscia sul filtro, si lascia all'aria fino a peso costante.

Gr. 0,3128, scaldati ai 100°, perdono gr. 0,0288 di acqua e nella calcinazione danno gr. 0,0307 di CuO.

Da cui in 100 parti:

	Trovato	Calcolato
CuO	9,81	9,88
H_2O	9,20	9,01

p-Ossidifenilftalammato etilico: $C_{20}H_{14}NO_4C_2H_5$. — Il sale di argento precedente viene addizionato con un po' più di una molecola di ioduro di etile col quale reagisce anche a freddo con sviluppo di calore. Il prodotto della reazione, esaurito con alcool e filtrato, si concentra e si addiziona con acqua bollente sino a che comincia ad intorbidare; col raffreddamento l'etere cristallizza in leggieri aghi setacei, riuniti a ciuffo, che fondono dai 166° ai 168°.

Acido p-metossifenilftalammico: $C_{21}H_{17}NO_4$. — L'acido p-ossidifenilftalammico, sciolto nella quantità occorrente di alcool assoluto, viene neutralizzato con soluzione alcoolica di potassa, indi, mentre si scalda a ricadere, a poco a poco addizionato con eguali molecole di potassa e ioduro metilico.

Dopo qualche tempo si depongono cristalli di ioduro potassico, mentre il sale potassico del nuovo acido rimane nella soluzione che, separata dal ioduro, si tira a secco a bagno maria.

Sciogliendo il residuo nell'acqua ed aggiungendovi acido cloridrico si ottiene l'acido p-metossidifenilftalammico sotto forma di un precipitato amorfo insolubile nell'acqua stessa, ma solubilissimo nell'alcool, etere, acetone, dai quali non si è potuto ottenere cristallizzato. Si purifica sciogliendolo nell'alcool e precipitandolo frazionatamente con acqua. Fonde dai 90° ai 92°.

In una determinazione acidimetrica gr. 0,2296 di sostanza richiesero c.c. 6,75 di NaOH $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,015525 di Na, ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato
	6,76	6,62

Sale d'argento. — Si ottiene precipitando il sale sodico con nitrato di argento. È alquanto solubile nell'acqua.

Gr. 0,2558, decomposti con acido cloridrico, fornirono gr. 0,080 di AgCl, corrispondenti a gr. 0,0602 di Ag; ossia in 100 parti:

Trovato	Calcolato per $C_{21}H_{16}NO_4Ag$
23,53	23,78

Acido p-etossidifenilftalammico: $C_{22}H_{19}NO_4$. — Venne ottenuto come il precedente. Precipitato amorfo insolubile nell' acqua, solubilissimo nell' alcool, etere, acetone. Fonde dagli 80° agli 82°. Determinazione acidimetrica: gr. 0,308 di sostanza richiesero c.c. 8,6 di NaOH$\frac{N}{10}$, corrispondenti a g. 0,01978 di Na, ossia in cento parti:

Trovato	Calcolato
6,42	6,37

Sale d' argento. — Si ottenne precipitando il sale sodico con nitrato di argento.

Gr. 0,2648, scomposti con acido cloridrico. dettero gr. 0,0805 di AgCl, corrispondenti a gr. 0,060585 di Ag.

Ossia in 100 parti:

Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{18}NO_4Ag$
22,88	23,07

Tanto il p-ossidifenilftalammato etilico, quanto gli acidi p-metossi e p-etossidifenilftalammico, scaldati con acido solforico concentrato danno, come l' acido da cui derivano, composti fortemente colorati in azzurro, che si cambiano in bruno in presenza di alcool o di acqua, e con quest' ultima danno anche un notevole precipitato bruno-marrone.

Derivati acetilici e benzoilici. — L' anidride acetica, il cloruro di acetile in soluzione acetica, ed il cloruro di benzoile, reagiscono a caldo sull' acido p-ossidifenilftalammico dando composti incolori molto solubili in alcool, etere, acido acetico e quasi insolubili in acqua, con punti di fusione, inferiori ai 100°, ma non ben definiti. Anche questi derivati, scaldati con acido solforico concentrato,

danno una intensa colorazione azzurra, che scompare per aggiunta di alcool o di acqua.

2°. Reazione fra una molecola di anidride e due di ammina.

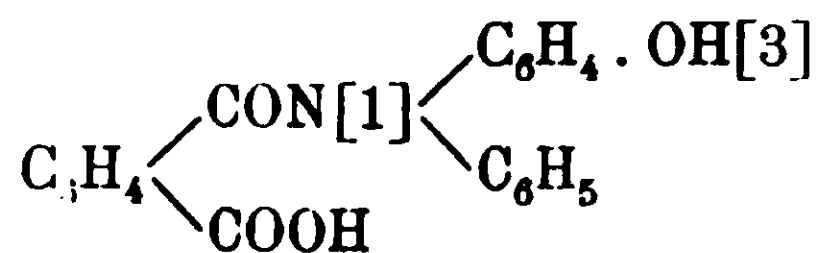
Il prodotto della precedente reazione fra una molecola di anidride ed una di p-ossidifenilammina, dopo separato con carbonato sodico l'acido ftalammico, è poco solubile nei solventi ordinarî; si scioglie solo nell'acido solforico concentrato, da cui per aggiunta di acqua precipita sotto forma di una resina molto colorata.

Lo stesso prodotto si ottiene in maggior quantità se l'anidride reagisce con due molecole di ammina; ma anche variando la temperatura della reazione, la sua durata, la proporzione delle sostanze reagenti od operando sotto pressione a temperatura più bassa, si ottengono sempre le stesse sostanze fortemente colorate ed insolubili; anzi sono tanto meno solubili nei solventi, quanto più alta fu la temperatura alla quale le sostanze originali reagirono. Perciò dopo molte inutili prove si rinunciò alla ricerca della ftalide sostituita.

Azione dell' anidride ftalica sulla m-ossidifenilammina.

1.° Reazione fra molecole uguali di anidride e di ammina.

Acido m-ossidifenilftalammico.

$$C_6H_4\begin{cases} CON[1]\begin{cases} C_6H_4 . OH[3] \\ C_6H_5 \end{cases} \\ COOH \end{cases}$$

Scaldando in un palloncino a bagno di acido solforico anidride ftalica e m-ossidifenilammina in rapporti equimolecolari, la massa comincia a fondere già verso i 70° ed ai 120° è fusa. Al di sopra di questa temperatura solidifica e si colora in violetto; trattata con alcool, in cui è molto solubile, abbandona col raffreddamento l' acido m-ossidifenilftalammico in croste cristalline bianche o leg-

germente rosee, le quali verso i 185° si colorano in violetto e fondono dai 191° ai 192° dando un liquido violetto scuro.

Si sciolgono facilmente negli alcali o nel carbonato sodico da cui gli acidi più forti precipitano inalterato l'acido ftalammico, che in questo modo si purifica.

All'analisi dette i seguenti risultati:

I. Sostanza gr. 0,200; CO_2 = gr. 0,5303; H_2O = gr. 0,0824.

II. Determinazione dell'azoto col metodo Kjeldahl.

Sostanza gr. 0,1033; $H_2SO_4\frac{N}{10}$ impiegato nella saturazione dell'ammoniaca c.c. 3,15; N corrispondente gr. 0,00441.

Ossia in 100 parti:

	Trovato		Calcolato por $C_{20}H_{15}NO_4$
	I.	II.	
C	72,31	—	72,02
H	4,58	—	4,50
N	—	4,26	4,20

È un acido monobasico, i cui sali di sodio e potassio sono solubili nell'acqua, il sale ammonico vi è poco solubile, ed i sali dei metalli pesanti sono invece insolubili.

m-Ossidifenilftalammato d'argento: $C_{20}H_{14}NO_4Ag$. — Sciogliendo l'acido m-ossidifenilftalammico nell'ammoniaca calda si depone col raffreddamento il sale ammonico poco solubile. Aggiungendovi però la quantità calcolata di nitrato d'argento, precipita il sale d'argento sotto forma di un precipitato voluminoso bianco, che presto diventa cristallino.

Analisi: gr. 0,2242 di sale seccato ai 100° fornirono nella calcinazione gr. 0,0546 di argento metallico.

Ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato
Ag.	24,35	24,54

L'acido m-ossidifenilftalammico scaldato con sostanze disidratanti, come ossicloruro di fosforo od acido solforico, anche medio-

cremente concentrato, dà facilmente la rodamina, la quale si forma anche col semplice riscaldamento alla temperatura della fusione. In questo caso si elimina prima anidride ftalica, che sublima, poi acqua e la materia colorante si può separare precipitando la soluzione alcoolica del prodotto con ammoniaca. Fondendo l'acido con eguali molecole di anidride ftalica o di m-ossidifenilammina, si forma la materia colorante anche prima dei 170°.

Per studiare il comportamento di alcuni derivati dell'acido m-ossidifenilftalammico nel riguardo della formazione della rodamina si sono preparati dal precedente sale di argento l'etere etilico e dall'acido m-ossidifenilftalammico, i derivati alchilati nell'ossidrile fenolico.

m-Ossidifenilftalammato etilico: $C_{20}H_{14}NO_4C_2H_5$. — Il sale d'argento precedente, trattato con ioduro di etile reagisce già a freddo energicamente con sviluppo di calore. Estraendo la massa con alcool ed evaporando nel vuoto la soluzione filtrata, si ottengono croste cristalline splendenti che fondono dai 155° ai 157°, dando un liquido fortemente colorato in violetto. Però anche prima della fusione (148°) esso si colora, comportandosi per questo riguardo in modo affatto simile all'acido da cui deriva.

Acido m-metossidifenilftalammico: $C_{21}H_{17}NO_4$. — Facendo bollire a ricadere il m-ossidifenilftalammato potassico sciolto nell'alcool assoluto con molecole eguali di potassa alcoolica e ioduro metilico, si forma ioduro potassico che si depone sotto forma cristallina, mentre nella soluzione rimane il sale potassico del nuovo acido, il quale si precipita con acido cloridrico dopo aver separata la soluzione alcoolica dal ioduro ed avere eliminato l'alcool mediante la distillazioue. Si purifica sciogliendolo di nuovo nell'alcool e riprecipitandolo frazionatamente con acqua. È solubilissimo in alcool etere, acetone, ecc. Fonde dai 95° ai 98°, verso i 120° comincia a colorarsi.

Determinazione acidimetrica: gr. 0,2806 di sostanza richiesero c.c. 8,3 di NaOH $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,01909 di Na.

Ossia in 100 parti:

Trovato	Calcolato per $C_{21}H_{17}NO_4$
6,80	6,62

Sale d' argento. — Si ottiene precipitando il sale sodico col nitrato di argento. È un po' più solubile nell' acqua del corrispondente composto para.

Gr. 0,2195 di sale seccato nel vuoto, dettero gr. 0,0698 di AgCl corrispondenti a gr. 0,05253 di argento.

Ossia in 100 parti:

Trovato	Calcolato per $C_{21}H_{16}NO_4Ag$
23,93	23,79

Acido m-etossidifenilftalammico: $C_{22}H_{19}NO_4$. — Si prepara e si purifica come il precedente di cui ha anche gli stessi caratteri. Fonde dai 88° ai 90°, e comincia a colorarsi in rosso violetto verso i 118°.

Determinazione acidimetrica: gr. 0,2674 di sostanza richiesero cc. 7,2 di NaOH$\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,01656 di Na.

Ossia in 100 parti:

Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{19}NO_4$
6,19	6,37

Sale d' argento. — Si ottiene precipitando il sale sodico col nitrato di argento.

Gr. 0,290 di sale seccato nel vuoto dettero gr. 0,0875 di AgCl, corrispondenti a gr. 0,06585 di argento.

Ossia in 100 parti:

Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{18}NO_4Ag$
22,70	23,07

Derivati acetilici e benzoilici. — L' anidride acetica, il cloruro di acetile in soluzione acetica ed il cloruro di benzoile reagiscono a caldo sull'acido m-ossidifenilftalammico (questi ultimi con sviluppo di acido cloridrico), formando composti, i quali anche riscaldati al disopra del punto di fusione non danno materia colorante; questa si ottiene invece facilmente nel riscaldamento moderato con acido solforico.

2. Reazione fra una molecola di anidride e due di ammina.

Gr. 15 di anidride ftalica e 30 di m-ossidifenilammina si scaldano in un grande pallone di vetro a bagno di acido solforico. La massa comincia a fondere verso i 60°, ai 100° svolge poche bolle gassose ed imbrunisce; dai 120° ai 150° comincia a liquefare, dai 150° ai 160° fonde completamente, colorandosi in rosso violetto. Si mantiene a questa temperatura per due ore, quindi si scioglie a ricadere in alcool, si filtra e si distilla. Durante l'ebollizione si depongono minuti cristalli, splendenti, di color verde cantaride che aderiscono fortemente alle pareti del pallone, tanto da rendere difficile la distillazione per i continui sussulti. Raccolti e fatti bollire ripetutamente con alcool, in cui sono poco solubili, fondono dai 260° ai 262°, con leggiera sublimazione.

L'analisi corrisponde abbastanza prossimamente alla difenilrodamina.

Infatti gr. 0,240 di sostanza dettero gr. 0,696 di CO_2 e gr. 0,1012 di H_2O.

Nella determinazione di azoto col metodo Kjeldahl, gr. 0,120 di sostanza richiesero per la saturazione dell'NH_3 cc. 5,15 di $H_2SO_4 \frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,00721 di azoto.

Ossia in 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{32}H_{22}N_2O_3$
	I.	II.	
C	79,08	—	79,66
H	4,67	—	4,56
N	—	6.00	5,81

Questa rodamina, di cui trovammo appena un cenno nel sunto della patente N. 45263 già citata [1], è poco solubile nell'etere, un po' più nella benzina e nel solfuro di carbonio (gr. 0,150 in 1000 c.c.). Da queste due ultime soluzioni, *che sono incolore*, l'acido cloridrico diluito e caldo separa il cloridrato sottoforma di

[1] Berichte XXI, Ref. 920.

un voluminoso precipitato formato da minuti cristalli violetti con riflesso metallico.

La soluzione alcoolica trattata con bromo perde alquanto del suo intenso colore violetto, e depone col raffreddamento piccoli mammelloni di un composto violaceo che con soluzione acquosa di potassa (25 $^0/_0$) si colora intensamente in azzurro d'indaco e con successiva aggiunta di acqua in rosso vinoso con deposito di materia rosso-violetto. Questa reazione serve a distinguere la difenilrodamina da quelle che si trovano in commercio (rodamina extra, Meister, Lucius et Brüning; S, B, G, R extra, F. Bayer), le quali trattate con bromo in soluzione alcoolica, danno colorazioni rosso violette, con deposito talvolta di materie coloranti cristalline, le quali si scolorano più o meno con l'aggiunta di potassa acquosa al 25 $^0/_0$. La difenilrodamina si scioglie nell'acido acetico glaciale formando un acetato in cristalli somiglianti a quelli della fucsina: da questo, mediante l'ammoniaca, si può riavere la base libera.

Lo studio di questa materia colorante, non entrando nel campo delle nostre attuali ricerche, non venne più oltre seguitato, quantunque nelle molte operazioni eseguite si fossero isolati prodotti aventi diverse gradazioni di colore e composizione anche alquanto diversa.

Nelle acque madri alcooliche di queste sostanze una sola volta si poterono isolare aghi appiattiti splendenti, fusibili verso i 207° che avevano i caratteri e la composizione della fenilftalimide, ma in nessun caso si separarono i derivati cercati della ftalodiammide sostituita che in queste condizioni o non si forma, od appena formata dà la difenilrodamina.

Napoli. Istituto di Chimica Farmaceutica, Marzo 1898.

Sugli acidi pirrazolcarbonici;
Nota di L. BALBIANO.

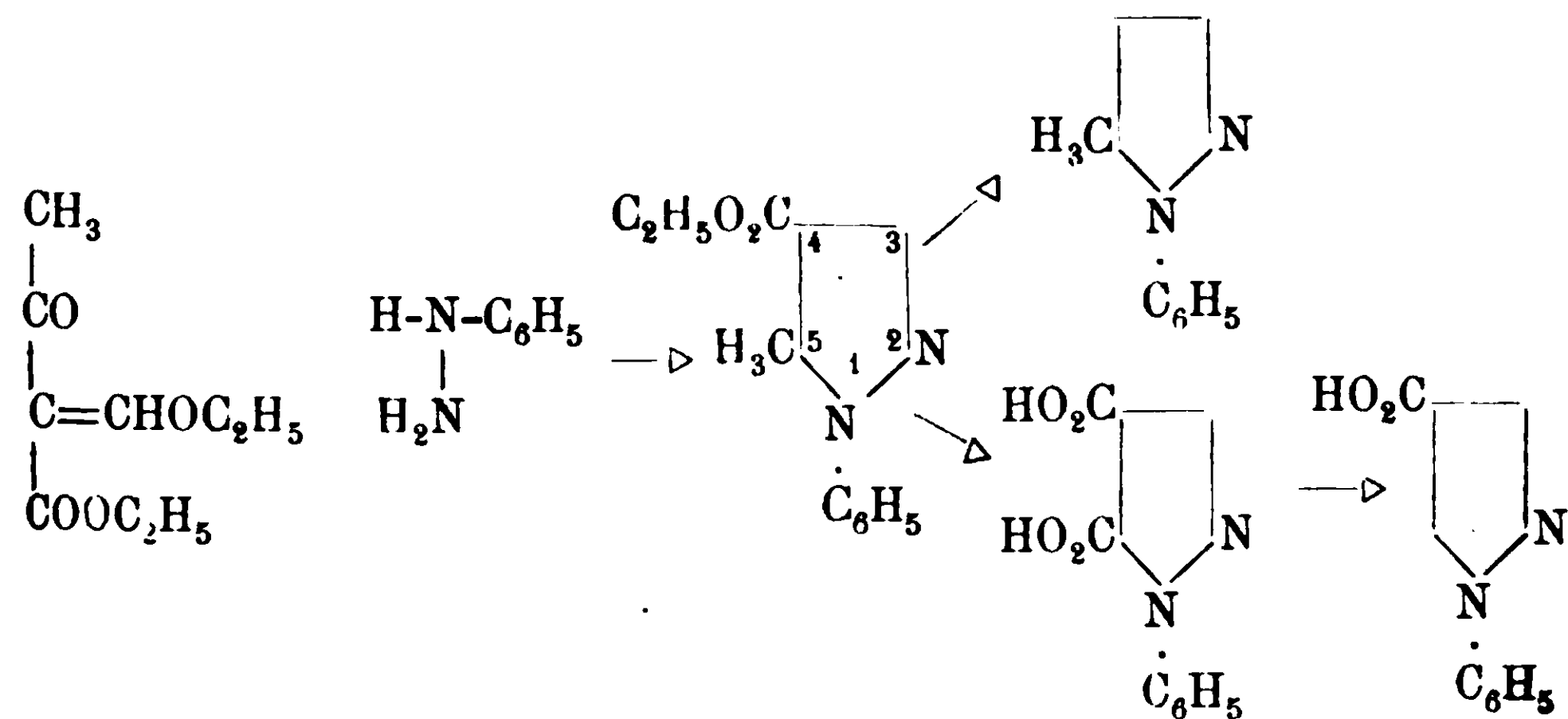
(*Giunta il 16 maggio 1898*).

Nel volume 295 degli Annali di Liebig il prof. Claisen in una memoria " Beiträge zur Kenntniss der Pyrazolreichc " descrive

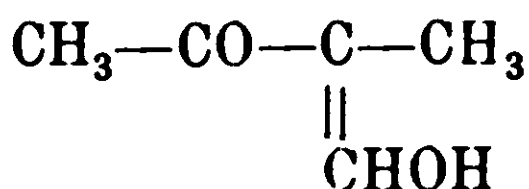
una serie di acidi carbopirrazoliei ch'egli ottenne condensando la fenilidrazina coll'etere etossimetilenacetacetico. La reazione fra le due sostanze genera l'etere etilico dell'acido 1-fenil-5-metil-4carbopirrazolico, perchè egli ottiene, per sovrariscaldamento dell'acido libero, 1-fenil-5-metilpirrazolo, e per sovrariscaldamento del dicarboacido, ottenuto per ossidazione del monocarboacido, l'acido 1-fenil-4-carbopirrazolico. Rimane così stabilito che il dicarboacido è l'acido 1-fenil-4-5-dicarbopirrazolico.

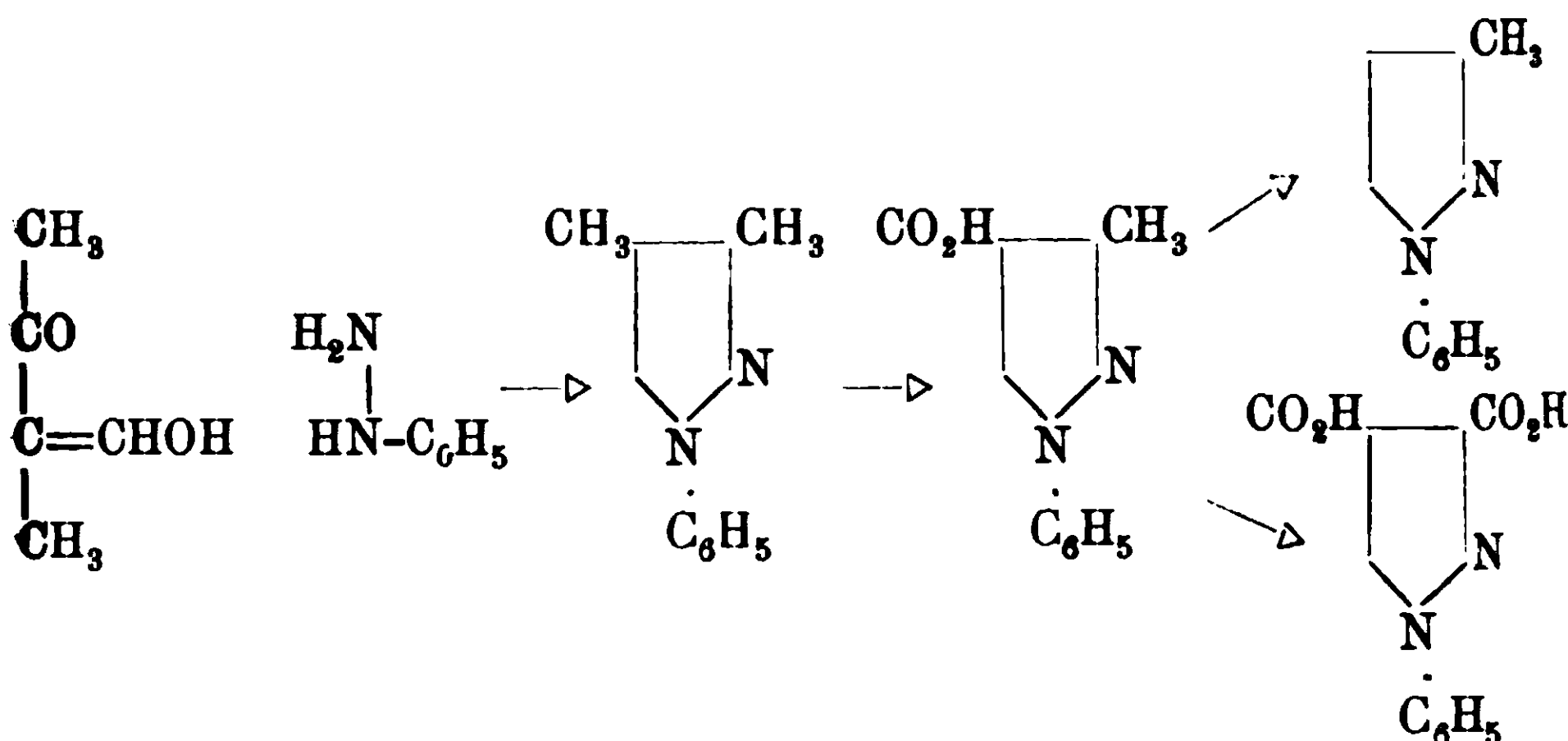
Le seguenti formolo rappresentano tutti i passaggi descritti dal Claisen.

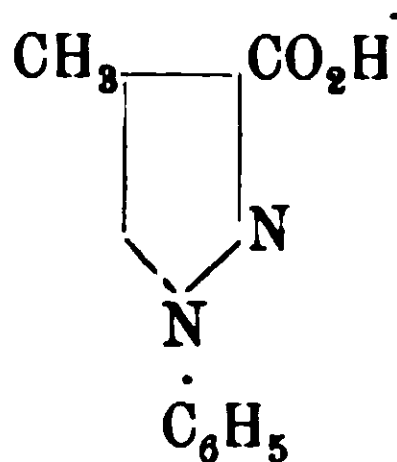
CH_3 — CO — $C{=}CHOC_2H_5$ — $COOC_2H_5$ + $H\text{-}N\text{-}C_6H_5$ / H_2N ⟶ $C_2H_5O_2C$ (4), 3, H_3C (5), 2 N, 1 N · C_6H_5 ⟶ H_3C, N, N · C_6H_5

⟶ HO_2C, HO_2C, N, N · C_6H_5 ⟶ HO_2C, N, N · C_6H_5

Secondo il Claisen questo dicarboacido, 1-fenil-4-5-dicarbopirrazolico, fonde a 215-216°, ed il suo etere dimetilico, che cristallizza in aghi setacei splendenti, fonde a 75-76°.

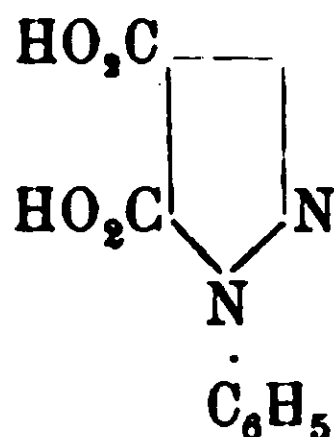
Alcuni anni fa (Rend. Acc. Lincei 1892) il dott. Severini ed io abbiamo descritti due acidi dicarbopirrazolici, ottenuti condensando fenilidrazina ed ossimetilenchetoni, ed ossidando gli 1-fenilpirrazoli bisostituiti che si ottengono in queste condensazioni. Il fatto sperimentale sul quale ci basammo per dedurre la costituzione degli acidi allora preparati fu, che per sovrariscaldamento dell'acido 1-fenil-metil-carbopirrazolico, avuto per ossidazione del 1-fenildimetilpirrazolo, risultante dalla condensazione del composto

$$CH_3{-}CO{-}\underset{\underset{CHOH}{\|}}{C}{-}CH_3$$

colla fenilidrazina, era l'1-fenil-3-metilpirrazolo. Le seguenti formole rappresentano il ragionamento fatto allora.

$$
\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C{=}CHOH \\ | \\ CH_3 \end{array}
\quad
\begin{array}{l} H_2N \\ | \\ HN{-}C_6H_5 \end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{c} CH_3 ___ CH_3 \\ \text{pirrazolo} \\ N \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{c} CO_2H ___ CH_3 \\ \text{pirrazolo} \\ N \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array}
\begin{array}{l} \nearrow \begin{array}{c} ___ CH_3 \\ N \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array} \\ \searrow \begin{array}{c} CO_2H ___ CO_2H \\ N \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array} \end{array}
$$

Contemporaneamente all'acido 1-fenil-3-metil-4-carbopirrazolico ottenevamo in piccola quantità un isomero, che ossidato ci condusse allo stesso dicarboacido e quindi lo ritenemmo per l'acido 1-fenil-4-metil-3-carbopirrazolico.

$$
\begin{array}{c} CH_3 ___ CO_2H \\ \text{pirrazolo} \\ N \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array}
$$

Partendo invece dal dietilacetone e trasformandolo col formiato etilico ed etilato sodico nel corrispondente composto ossimetilenico e condensando quest' ultimo colla fenilidrazina, il Severini ed io, preparammo un 1-fenil-metil-etilpirrazolo, che, ossidato col permanganato potassico, ci dette in piccola quantità un acido dicarbopirrazolico, che per le sue proprietà e per quelle del suo etere dimetilico si differenziava nettamente dal dicarboacido ottenuto partendo dall'etilmetilacetone, e siccome dei tre acidi dicarbopirrazolici previsti, due erano caratterizzati e definita la posizione dei due carbossili, e questo nuovo si differenziava anche dall'acido 1-fenil-3-5-dicarbopirrazolico, ammettemmo per esclusione, che

questo nuovo era il terzo isomero previsto e lo considerammo come l'acido 1-fenil-4-5-dicarbopirrazolico

```
HO₂C———
      |    |
HO₂C\  /N
      N
      ·
     C₆H₅
```

Ora l'acido 1-fenil-4-5-dicarbopirrazolico preparato dal Claisen e di cui, come vedemmo, stabilì sperimentalmente la costituzione, presenta caratteri differenti da quelli descritti dal Severini ed io per questo ultimo dicarboacido, come si scorge dal seguente specchietto:

Acido di Claisen	pf. 215-216°	Etere dimetilico aghi setacei pf. 75-76°
Acido Bal. Sev.	pf. 231°,5 con decomposizione	Etere dimetilico, tavole vitree pf. 84°,5-85°,5

mentre le proprietà dell'acido e dell'etere metilico del Claisen si avvicinano di più a quelle del nostro dicarboacido 3. 4,

Acido 3.4. Bal. Sev.	pf. 200°,5 decomponendosi	Etere dimetilico aghi setacei pf. 74°,5-75°,5

Per spiegare le divergenze fra le esperienze del Claisen e le mie, che si riducono poi in fondo alla differenza di 14°,5 nel punto di fusione del dicarboacido, ho ripetuto completamente le esperienze descritte col Severini, e rendo ora conto dei risultati ottenuti.

Ossidazione del 1-fenilmetiletilpirrazolo.

Non starò a descrivere la preparazione e l'ossidazione di questo pirrazolo: rimando per questo alla descrizione fattane nel 1892 (Rend. Ac. Lincei, Serie V, vol. I, pag. 197) non avendo modificato per niente le mie esperienze.

Ottenni un dicarboacido che purificai con cristallizzazioni ripetute dell'etere dimetilico, il quale all'analisi mi dette i seguenti risultati, che scrivo di confronto con quelli ottenuti col Severini:

Sostanza gr. 0,2102 CO_2 gr. 0,4625 H_2O gr. 0,0898

Compos. centesimale:

	Calcolato	Trovato	1892
C	60,00	60,00	60,46
H	4,61	4,74	5,08

Quest'etere cristallizza, come descrissi allora, in belle tavole appiattite, dure, di splendore vitreo. Solo nel punto di fusione trovai ora una leggera differenza, che può provenire o da errore di registazione o dall'essere la sostanza più depurata, come si rileva dall'analisi. Il suo punto di fusione ora è posto a 97-98^0 (termometro di Anschutz), mentre col Severini ho trovato 84^0,5-85^0,5.

L'acido, ottenuto dall'etere, riscaldato in tubicino di vetro comincia a raggrumarsi a 220^0 e fonde, decomponendosi con sviluppo di gas, a 234^0 (term. di Auschutz), mentre nel 1892 trovai come punto di fusione e decomposizione 231^0,5.

Per questa parte rimangono quindi pienamente confermate le esperienze del 1892 fatte col Severini.

Ossidazione dell'1-fenildimetilpirrazolo.

L'ossidazione si ripetè nelle stesse condizioni descritte altra volta (l. c.) e la rendita in prodotto greggio fu tal e quale quella ottenuta nelle prime esperienze. Il miscuglio degli acidi greggi venne cristallizzato frazionatamente dall'alcool acquoso e si ottenne una prima serie di cristalli aghiformi che si depurarono con successive cristallizzazioni, finchè presentarono il punto di fusione 191-192^0. L'analisi di questa porzione dette il seguente risultato:

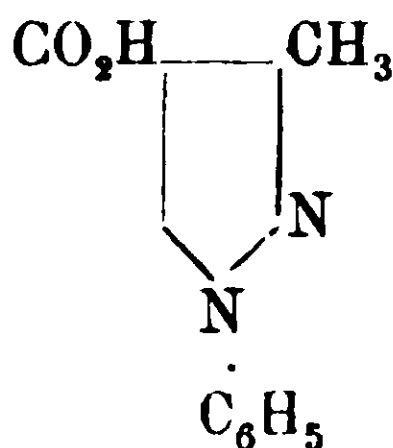
Sostanza gr. 0,2211 CO_2 gr. 0,5277 H_2O gr. 0,1001.

" gr. 0,147 Azoto cm.^{3} 17,4 a 772 pr. cor. e a t^0 17^0.

Composizione centesimale:

	Trovato	Calc. $C_6H_5N_2C_3H\langle^{CH_3}_{CO_2H}$
C	65,09	65,34
H	5,03	4,95
N	13,92	13,86

Non rimane quindi *dubbio alcuno* che l'acido in quistione è un acido *1-fenil-metilcarbopirrazolico.* Sovrariscaldato esso elimina anidride carbonica è dà il 1-fenilmetilpirrazolo, che cristallizza in aghi bianchi fusibili a + 37°, epperciò è l'1-fenil-3-metilpirrazolo e *per conseguenza l'acido 1-fenilmetilcarbopirrazolico in questione è l'acido 1-fenil-3-metil-4-carbopirrazolico.*

$$
\begin{array}{c}
CO_2H\text{—}CH_3 \\
\text{pyrazole ring} \\
N \\
C_6H_5
\end{array}
$$

come concludemmo nel 1892 il Severini ed io.

Dalle acque madri di quest' acido ricavai, nelle porzioni più solubili, una piccola porzione di un acido fusibile a 134-136°. Le porzioni intermedie fondevano entro limiti di 15 a 20 gradi. In queste porzioni andai alla ricerca dell'acido 1-fenil-5-metil-4-carbopirrazolico, testè scoperto dal Claisen, e per la separazione misi a profitto la poca solubilità del suo sale di calcio. Saturai perciò la miscela esattamente con idrato sodico, indi aggiunsi alla soluzione cloruro di calcio parimenti disciolto ed ottenni precipitato in belle laminette bianche-splendenti un sale di calcio che all'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,3064 sale secco sull' acido solforico perdettero a 170-180° gr. 0,0235 di acqua e dettero gr. 0,0871 di $CaSO_4$.

	Trovato	Calcolato $(C_{11}H_9N_2O_2)^2Ca,\ 2H_2O$
H_2O	7,66	7,53
Ca	9,05	9,04

L'acido, ottenuto da questa sale di calcio, cristallizza iu belle laminette bianche splendenti fusibili a 166-168° ed all'analisi dette il seguente risultato:

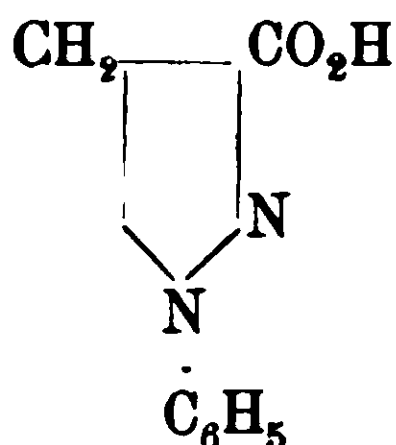
Sostanza gr. 0,2702 CO_2 gr. 0,6442 H_2O gr. 0,1232.

Comp. centesimale:

	Trovato	Calc. $C_{11}H_{10}N_2O_2$
C	65,05	65,34
H	5,06	4,95

Quest'acido è adunque l' acido 1-fenil-5-metil-4-carbopirrazolico di Claisen, isomero con quello prima descritto.

Ripresi in esame quella piccola porzione di acido fondente a 134-136° e mediante il sale di calcio la frazionai, in una parte fusibile a 166-167°, cristallizzata in belle laminette splendenti ed in un'altra porzione, che non presentava punto di fusione costante; fondeva fra 151° e 171°. Da ciò deduco che molto probabilmente l'acido fondente a 134°, al quale il Severini ed io attribuimmo la costituzione

$$
\begin{array}{c}
CH_2 - CO_2H \\
| \quad\quad | \\
\diagdown \;\; N \\
N \\
C_6H_5
\end{array}
$$

è una miscela dei due isomeri, acido 1-fenil-3-metil-4-carbopirrazolico pf. 192° ed acido 1-fenil-5-metil-4-carbopirrazolico pf. 166°.

Ossidai quindi l'acido pf. 192° ed ottenni una piccola porzione di un dicarboacido il cui punto di fusione era situato a 200° con decomposizione. Trasformato in etere metilico, questi cristallizza dall'alcool in begli aghetti bianchi splendenti fusibili a 74-75 e saponificato dette un dicarboacido fusibile a 210-211° con marcata decomposizione producendo un netevole sviluppo di gas. Nessun dubbio che questo dicarboacido è l' acido di Claisen fus. a 216°, ma non l' ho potuto ottenere completamente puro. La più gran parte dell'acido monocarbonico pf. 192° rimane però inalterata e ricristallizzandolo ripetutamente dall'alcool arrivai ad innalzare il suo punto di fusione fino a 194-195° (term. di Auschutz).

Ho provato poi ad ossidare quest'acido puro pf. 194-195°; non ottenni più dicarboacido, ma soltanto acido ossalico, una piccola quantità di un acido giallo resinoso, e la massima parte, avendo adoperato la quantità molecolare di permanganato, rimase inalterato.

Con quest'acido depurato ho preparato l'etere metilico, che cristallizza in begli aghi fini setacei, che fondono a 70-71° e che all'analisi dettero il seguente risultato:

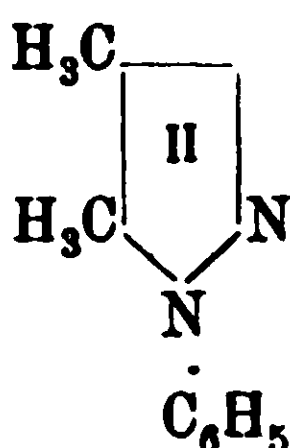
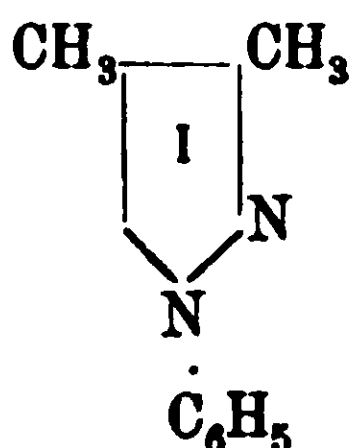
Sostanza gr. 0,1488 CO_2 gr. 0,3642 H_2O gr. 0,078.

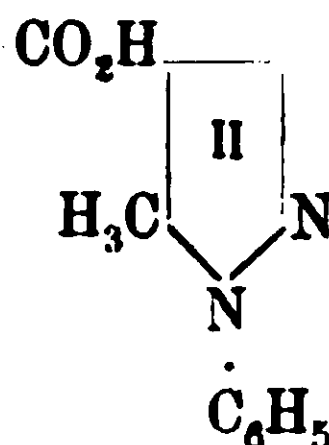
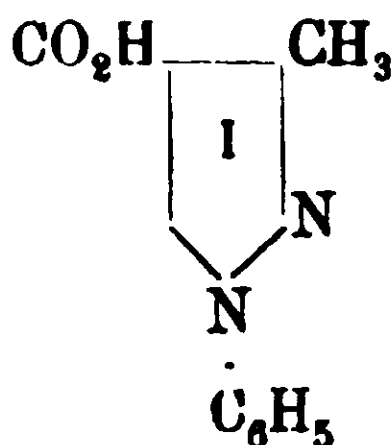
	Trovato	Calc. $C_6H_5 . N_2 . C_3H . CH_3 . CO_2CH_3$
C	66,67	66,67
H	5,83	5,56

Questo etere metilico presenta lo stesso punto di fusione del suo isomero derivante dall'acido 1-fenil-5-metil-4-carbopirrazolico.

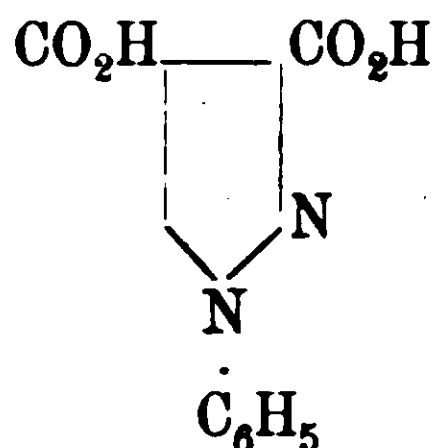
Da quanto ho sopra esposto si spiegano le divergenze fra i risultati del Claisen ed i miei relativi al dicarboacido.

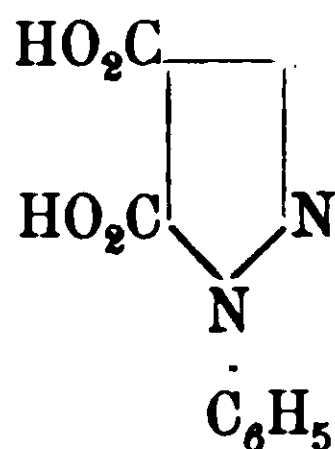
Il dimetilpirrazolo, punto di partenza delle mie ricerche, è una miscela dei due isomeri

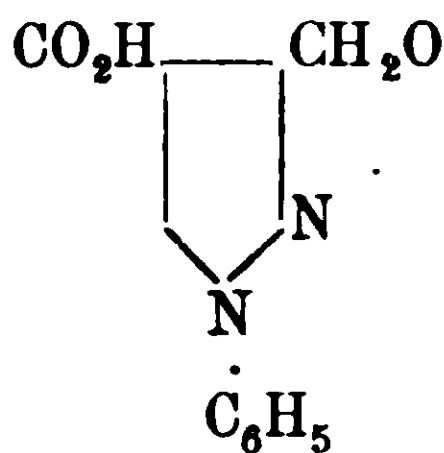
```
CH3———CH3              H3C———
  |  I  |                |  II |
  |     N            H3C |     N
   \   /                  \   /
     N                      N
     .                      .
    C6H5                   C6H5
```

che coll'ossidazione danno i due metilcarboacidi

```
CO2H———CH3             CO2H———
  |  I  |                |  II |
  |     N            H3C |     N
   \   /                  \   /
     N                      N
     .                      .
    C6H5                   C6H5
```

miscela nella quale predomina grandemente il composto I.

L'ossidazione ulteriore decompone in piccola quantità il carboacido I e trasforma in dicarboacido il II e quindi il dicarboacido al quale il Severini ed io attribuimmo la costituzione

CO_2H——CO_2H
N
N
C_6H_5

è invece il dicarboacido

HO_2C——
HO_2C N
N
C_6H_5

Rimane però sempre il dicarboacido ottenuto per ossidazione del 1-fenil-metil-etilpirrazolo al quale per esclusione spetta la costituzione

CO_2H——CH_2O
N
N
C_6H_5

Ai signori D. Trasciatti ed U. Egidi, studenti praticanti del laboratorio, che mi aiutarono in queste ricerche, faccio i più vivi ringraziamenti.

Istituto di chimica farmaceutica della R. Università di Roma. Maggio 1898.

Sulla ricerca analitica del bismuto e della chinina.

Appunti di E. POLLACCI.

(Giunta il 1 giugno 1898).

BISMUTO.

È stato ultimamente posto in commercio un nuovo medicamento col nome di *xeroformio*, il quale sarebbe chimicamente del *tribromofenato di bismuto*. Interessandomi conoscere la quantità del bismuto contenuto in questo composto, ne posi una determinata proporzione entro capsulina di porcellana e l'assogettai alla calcinazione per mezzo d'un becco di Bunsen. Applicato il calore, non tardai a notare un fenomeno inaspettato, che richiamò la mia attenzione; quelle parti cioè o specie di lingue della fiamma, che superavano l'orlo della capsula, cominciarono a colorarsi in verde vivo bellissimo. Inclinando poi la capsula in modo che la materia fosse lambita dalla fiamma, questa allora coloravasi tutta di verde e siffatta colorazione continuò per un tempo relativamente assai lungo, rimanendo in ultimo nella capsula un residuo formato da solo ossido di bismuto.

Donde il color verde? Durante la calcinazione sciolgonsi *bromo e acido bromidrico*, ma nè l'uno nè l'altro compartono alla fiamma cotesto colore. D'altra parto la sostanza, prima di essere calcinata, non conteneva rame, nè boro, nè altri di quei composti cui è assegnata la proprietà di colorare in bel verde la fiamma. Pensai allora che il notato fenomeno dipender potesse da *bromuro volatile di bismuto*, formatosi per opera del bromo e dell'acido bromidrico. E le prove fatte quindi allo scopo di chiarire questo punto dimostrarono, in modo certo e positivo, che la mia induzione era perfettamente giusta.

Toccando un frammentino, anche piccolissimo, di puro bismuto, ovvero d'un suo composto, con del bromo, od esponendolo ai vapori di questo corpo, e portandolo quindi col solito occhielletto di platino nella parte inferiore della fiamma di Bunsen e nella sua zona esterna, questa subito e bellamente colorasi in verde, analogo presso a poco a quello che ottiensi col *rame*, col *boro* e col *tallio*.

In luogo del bromo, che è d'un uso piuttosto incomodo (diffondendosi rapidamente per il laboratorio ed attaccando anche il filo di platino), può essere adoperato l'acido cloridrico concentrato, cho dà risultati assai più soddisfacenti del bromo, senza dividerno punto gl'inconvenienti. L'ioduro, gli ossidi e gli altri composti bismutici non danno la colorazione verde se non dopo cioè averli parzialmente trasformati in cloruro volatile di bismuto.

Solamente l'ossicloruro di bismuto, introdotto nel bordo inferiore della fiamma, lascia vedere il color verde, cho però cessa all'istante, rimanendo sul filo di platino una velatura gialla d'ossido di bismuto, il quale, toccato con acido cloridrico e ricondotto nella fiamma, dà allora il solito color verde.

Questo colore può dirsi caratteristico del bismuto, dacchè, quantunque sia analogo, come dissi, a quello che impartono alla fiamma i composti del boro, dol rame e del tallio, pure sotto certi rispetti, esso ne differisce assai. E difatti, operando nel modo detto, il coloro è in basso nettamente *verde*, ma alla parte superiore della zona verde esso diviene *verde-ceruleo*, e più sopra ancora farsi *ceruleo-biancastro*, per causa naturalmente della consecutiva trasformazione del cloruro in ossido. Tali variazioni non si notano nel verde dato dagli altri tre mentovati corpi.

Ora, stando alle molte informazioni che ho raccolte, non pare cho il fatto da me avvertito fosse notò; tuttavia, non persuaso che per i composti bismutici (i quali vengono così spesso pirognosticamente analizzati) un fenomeno simile non fosse stato da altri osservato, ho cercato, oltre che nei *trattati generali di analisi chimica*, anche nei libri speciali e classici di *analisi al cannello*, cominciando da quello celebre dol Berzelius, e passando a quelli pubblicati posteriormente dal Plattner, dal Cornwall e dal Terreil; ma in nessuno vicno assegnata ai *composti bismutici* la proprietà di colorare in bel verde la fiamma; da diversi anzi affermasi il contrario. Così nell'opera del Terreil (che fra le citate è la più recente) si leggono queste parole [1]:

" Au chalumeau, le bismuth se comporte de la manière suivante:

" Sur le charbou, il es très-fusible. Chauffé dans la flamme oxy-

[1] Traité pratique des essais a chalumeau, pag. 264-265. Paris, 1875.

dante, il brûle sans colorer la flamme, disparait complétement en fumée et depose sur le charbon une auréole.....

" Si l'on dirige sur l'aureole de bismuth le feu de reduction, elle disparait sans colorer la flamme.....

" *Oxydes et composés de bismuth.* — Lea composés de bismuth ne colorent pas la flamme. "

Onde ai caratteri noti del bismuto bisognerà d'ora in poi aggiungere pur quello consistente nella proprietà che esso ha di colorase in verde la flamma.

Chinina.

In luogo dell'acqua di cloro, di bromo e degl'ipocloriti, che agiscono quali ossidanti indiretti, io mi valgo da anni per la produzione della *talleochinina* del biossido di piombo, che agisce prontamente e sicuramente quale ossidante diretto e senza dar luogo a certi inconvenienti che talvolta si manifestano nell'uso degli ossidanti preindicati; inconvenienti cho non starò quì ad enumerare, ma che non ignorano coloro che si occupano di ricerche analitiche. D'altra parte il biossido di piombo ha composizione nota e costante, nè varia lasciandolo a sè stesso come fanno l'acqua di cloro e di bromo. Inoltre esso dà la reazione con sicurezza e nettezza, ancorchè la chinina trovisi in tenuissima proporzione.

Ecco ora come si opera:

Introduconsi in adattata provetta 1 centigr. al più della sostanza da analizzare (del solfato di chinina ad esempio), e 1 cent. cubico d'acqua distillata, quindi due gocce d'acido solforico. La *fluorescenza* del liquido indica già la presenza dell'alcaloide; è questo un vantaggio che non si ha con l'acqua di cloro. Ciò fatto, aggiungesi del biossido di piombo, tanto da equivalere presso a poco al volume di un seme di pisello; indi si scalda gradatamente facendo passare la provetta sulla fiamma e con l'avvertenza di sbattere il miscuglio a fine di facilitare la ossidazione della chinina. Una volta che il liquido abbia levato il bollore, si allontana dalla fiamma e poi sovr'essa si ritorna, e così per un paio di volte, indi si versano nella provetta altri 3 o 4 c. c. di acqua distillata e lasciasi per un momento in riposo; così l'ossido si depone sollecitamente lasciando sopra di sè un liquido bastantemente lim-

pido. Se a questo punto fannosi scendere alla superficie del liquido 5 o 6 gocce d'ammoniaca, producesi subito al di sotto di essa un disco ed anello di color verde smeraldo spiccato e bellissimo. Se questo colore appare, la presenza della chinina è indubbiamente dimostrata, e tanto più poi se la produzione della *talleochinina* è stata preceduta dal fenomeno della *fluorescenza*, capace di mettere in evidenza delle quantità estremamente piccole di alcaloide.

Filtrando il liquido, dopo averlo fatto nel modo detto bollire col biossido di piombo, il color verde è naturalmente più brillante; però, anche senza la filtrazione, il risultato è abbastanza soddisfacente.

Col procedimento esposto si avrebbero pertanto questi vantaggi, e cioè:

1.° Che per l'aggiunta dell'acido solforico al liquido in esame si ha nel caso di chinina, l'importante fenomeno della *fluorescenza*, mentre il cloro, il bromo e gl'ipocloriti ne impediscono la manifestazione;

2.° Che il biossido di piombo cede direttamente dell'ossigeno attivissimo, ne introduce nel liquido che dell'ossigeno, mentre il cloro ed il bromo vi introducono o dell'acido cloridrico, o dell'acido bromidrico, e gl'ipocloriti anche della calce o della soda;

3.° Che il biossido di piombo è sempre reperibile nè prova avarie, mentre il cloro richiede una preparazione ed il suo soluto vuol essere rinnovato appunto perchè va gradatamente alterandosi. Però anche l'acqua di cloro, quando è buona ed agisce nelle volute condizioni, dà eccellenti risultati.

Sulla reazione tra il fosforo e l'acido nitrico; nota del Dott. C. MONTEMARTINI.

(*Giunta il 7 giugno 1898*).

Gli studi da me fatti alcuni anni or sono ([1]) sulla reazione tra l'acido nitrico ed i metalli mi avevano portato a conclusioni che mostravano come tale acido si dovesse comportare diversamente da tutti gli altri acidi comuni. Neil' intento di trovare una spiegazione ai risultati di quelle mie esperienze ho intraprese nuove ricerche tanto sullè proprietà fisiche e chimiche delle soluzioni acquose di acido nitrico, quanto sui prodotti delle reazioni che tale acido può determinare quando sia messo in presenza con altri corpi.

I prodotti che si hanno, quando l' acido nitrico è posto a reagire con altri corpi, in qualità e quantità dipendono, come facilmente si può comprendere ricordando le proprietà dei composti idrogenati ed ossigenati dell'azoto, e come mi propongo in seguito di misurare direttamente, dalle proprietà del corpo che reagisce coll'acido, ma sono pure funzioni della concentrazione dell' acido e della stabilità loro di fronte ad acido di diverse concentrazioni. In altre parole si sapranno predire con precisione i prodotti della reazione quando (astrazione fatta dalla natura specifica del corpo che reagisce coll'acido) si sarà risolto il problema, abbastanza complicato, di conoscere con precisione le condizioni di equilibrio dei vari composti idrogenati ed ossigenati dell'azoto posti in presenza fra di loro e di fronte ad acido nitrico di diverse concentrazioni. Per queste ragioni lo studio di questi prodotti non può essere fatto con acido di una sola concentrazione, alcuni di essi potrebbero in tal caso sfuggire alla ricerca; se si vogliono con sicurezza riscontrarli tutti bisogna esaminare la reazione con acidi di varia concentrazione.

In questi nuovi studi ho sempre, come nei precedenti, impiegato l'acido in grande eccesso, in quantità cioè tale da esser certo che i prodotti della reazione rimanevano inalterati anche con quantità

([1]) Gazz. chim., 1892, parte I, pag. 250-277-384-397-426.

superiori di acido. Ciò perchè, come si sa, se l'acido non è in grande eccesso, o non è sufficiente a combinarsi interamente col corpo con cui reagisce, avvengono tra i prodotti formatisi (diversi dai composti idrogenati ed ossigenati dell'azoto) e l'acido od il nitrato generatosi delle reazioni svariate, in generale delle riduzioni di questi ultimi. È appunto per non dovere tener conto di queste azioni, affatto secondarie pel mio presente studio, che impiego sempre un grande eccesso di acido.

Nella presente nota riferisco su alcune determinazioni fatte sui prodotti della reazione tra l'acido nitrico ed il fosforo.

È noto che quando il fosforo è attaccato dall'acido nitrico si ha un abbondante sviluppo di ossidi dell'azoto, quello che nessun trattato degli usuali riferisce è che si può in questa reazione produrre anche dell'ammoniaca. Il primo credo che accennò a questa produzione di ammoniaca fu il Personne [1] il quale trovò che il fenomeno della riduzione dell'acido nitrico ad ammoniaca non ha solo luogo quando l'acido reagisce con alcuni metalli, ma anche quando esso reagisce coi metalloidi del gruppo del fosforo, cioè col fosforo, coll'arsenico, coll'antimonio. Trovò che il fosforo ne dava più dell'arsenico, questo più dell'antimonio. Il Maumené [1] confermò i risultati del Personne; fondando una teoria sull'ipotesi che le masse realmente agenti nella produzione di un'azione chimica sono determinate dalle densità dei corpi reagenti, anzi sono proporzionali a tali densità, egli deduce che fosforo, arsenico ed antimonio debbono produrre ammoniaca reagendo con acido nitrico di certe concentrazioni, stabilendo che:

100 gr. di fosforo devono dare gr. 0,5903 di ammoniaca,
100 gr. di arsenico devono dare gr. 0,0227 di ammoniaca,
100 gr. di antimonio devono dare gr. 0,0022 di ammoniaca.

Certamente la *teoria generale dell' esercizio dell'affinità* data dal Maumené lascia troppo a desiderare, ed i numeri da me trovati sono ben diversi da questi sopra citati, pure non si può negare che essa qualitativamente conferma i risultati sperimentali del Personne [2].

[1] Bull. de la Soc. Ch. 1864, pag. 163.

[2] Ann. de Phys. e de Ch. (4) III, pag. 319.

[3] Nella memoria da me pubblicata nella Gazzetta Chimica del 1892, parte I, pag. 393, parlando di esperienze fatte coll'antimonio ed acido nitrico al 2 ed al 70 per cento ripor-

Le esperienze che qui riporto sono dirette tanto a confermare la formazione dell'ammoniaca nella reazione in discorso, quanto a misurarne la produzione per vedere se e come tale produzione varia colla concentrazione.

Il fosforo impiegato è fosforo rosso fornitomi dalla ditta Kahlbaum e della cui purezza mi accertai con apposite analisi. Anche per l'acido nitrico mi accertai della purezza; il titolo poi delle singole soluzioni era determinato ad ogni volta con titolazione con soda.

Le esperienze furono fatte mettendo in un matraccio a collo molto lungo una porzione pesata di fosforo, versandovi sopra la quantità voluta di soluzione di acido nitrico, tappando la boccia con tappo attraversato da tubetto di vetro affilato. Le bocce così preparate erano tenute in una cantina a temperatura costante ed erano agitate regolarmente due volte al giorno. Quando tutto il fosforo era sciolto si determinava in tutto il liquido l'ammoniaca formatasi spostandola con ossido di magnesio calcinato di recente e raccogliendola su soluzione titolata di acido solforico.

La temperatura delle esperienze era di 13-14^0.

Impiegai quattro soluzioni del titolo rispettivo del 68-28,3-17,3--2,40 per cento. Dò i risultati che si riferiscono solo alle prime tre soluzioni perchè il fosforo messo in presenza della quarta soluzione dopo sei mesi era ben poco intaccato e l'esperienza non

tavo che l'acido al 2 per cento dopo 10 mesi non aveva visibilmente attaccato l'antimonio e che nei prodotti avuti coll'acido al 70 per cento non aveva riscontrato apprezzabili tracce di ammoniaca. Attribuivo la diversità dei miei risultati da quelli di Personne alla temperatura delle esperienze del Personne e ad altre circostanze. Credo invece che essa risieda nella concentrazione dell'acido. Infatti mettendo 2 gr. di antimonio polverizzato in presenza di 60 c. c. di soluzione di acido nitrico al 28 per cento, l'antimonio mi si sciolse (alla temperatura di 20^0) in quattro giorni, e distillando il liquido in presenza di un eccesso di ossido di magnesio, le prime porzioni del distillato diedero abbastanza distinte le reazioni dell'ammoniaca col tornasole e col reattivo di Nessler.

Feci pure due esperienze coll'arsenico mettendone una porzione di 2 gr. minutamente polverizzato in presenza di 60 c. c. di acido nitrico al 28 $^0/_0$, ed una seconda porzione in presenza di 400 c. c. di una soluzione dello stesso acido al 4 $^0/_0$. La temperatura essendo di 20^0 la prima porzione si sciolse in 4 giorni, la seconda in 88 giorni. Cimentando le due soluzioni con eccesso di ossido di magnesio, nel modo sopra detto, riscontrai l'ammoniaca solo nella seconda esperienza, quella colla soluzione più diluita.

In entrambi i casi però si tratta di produzioni minime di ammoniaca, difficili a misurare se oltre tutto si tiene conto anche dell'incostanza della reazione.

fu continuata. Nella seconda e terza soluzione il fosforo si sciolse lentamente, in molti giorni, senza che si osservasse sviluppo di gas; invece coll'acido più concentrato della prima soluzione, la reazione dapprima lenta divenne poi violenta producendo anche una certa elevazione di temperatura.

I risultati avuti sono riuniti nella seguente tavola dove nella prima colonna sta il numero d'ordine delle esperienze, nella seconda la concentrazione dell'acido nitrico, nella terza la quantità di quest' acido espressa in centimetri cubici, nella quarta il peso del fosforo in grammi, nella quinta l' ammoniaca trovata pure espressa in grammi, e finalmeute nella sesta l'ammoniaca riferita ad un grammo di fosforo.

N.° d'Esp.	HNO_3 %	Q c. c.	Ph	NH_3	NH_3/Ph
1	17,3	80	2,0000	0,1592	0,0796
2		80	2,0000	0,1402	0,0701
3		80	2,0000	0,1406	0,0703
4		80	2,0000	0,1515	0,0757
5	28,3	80	2,0000	0,1676	0,0838
6		80	2,0000	0,1578	0,0789
7		80	2,0000	0,1713	0,0856
8		80	2,0000	0,1626	0,0813
9	68,0	50	2,0000	0,0225	0,0113
10		50	2,0000	0,0342	0,0171
11		50	2,0000	0,0117	0,0059
12		50	2,0000	0,0070	0,0039

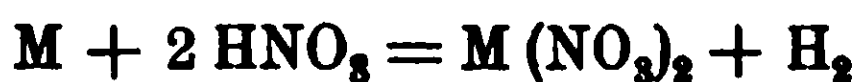
Dall'ispezione dei valori dell'ultima colonna della scritta tavola risulta che i numeri esprimenti le quantità di ammoniaca generata da un grammo di fosforo non sono molto regolari, per la soluzione al 68 % essi poi diversificano molto fra di loro. Per questa soluzione le variazioni nelle condizioni dell'esperienza cui può dar origine l'andamento violento della reazione che talvolta non si riesce a domare, possono rendere ragione delle variazioni trovate. Anche per le altre due soluzioni a titolo inferiore la reazione è soggetta a molte cause perturbatrici, basta per convincersene considerare i tempi impiegati nelle singole esperienze per avere la completa soluzione della stessa qnantità di fosforo nella stessa quantità di acido nitrico nelle identiche condizioni. Tali tempi sono registrati nell'ultima colonna del seguente quadro:

N.° d'Esp.	HNO_3 %	Q c. c.	Tempo
1	17,3	80	35 giorni
2		80	30 »
3		80	22 »
4		80	27 »
5	28,3	80	40 giorni
6		80	22 »
7		80	30 »
8		80	16 »

Per quanto però siano poco concordanti fra di loro i valori esprimenti l'ammoniaca prodotta da un grammo di fosforo, mi pare però che da essi sia lecito dedurre che questa produzione è massima per concentrazioni intermedie, va diminuendo tanto per concentrazioni forti che per concentrazioni deboli. Il fenomeno segue cioè l'andamento da me già dimostrato per lo zinco e per gli altri

metalli che originavano ammoniaca nella loro azione sull'acido nitrico, quando l'acido sia sempre impiegato in eccesso; là pure si aveva un massimo nella produzione dell'ammoniaca per soluzioni di concentrazioni intermedie.

Se l'andamento della produzione di ammoniaca nella reazione fra fosforo ed acido nitrico è identico a quello cho si ha nella reazione fra il medesimo acido ed i metalli, lo stesso non si può dire per le spiegazioni che è possibile dare riguardo alla formazione di questa base in tali due specie di reazioni. Nel caso del fosforo non so quale valore si potrebbe attribuire a quella spiegazione che fa derivare l'ammoniaca dall'azione dell'idrogeno nascente che si svilupperebbe secondo l'equazione

$$M + 2\,HNO_3 = M(NO_3)_2 + H_2$$

indicando con M un metallo bivalente, e che ridurrebbe l'acido nitrico presente in eccesso. Il fosforo presenta troppo spiccato il carattere metalloidico per ammettere che agisca sugli acidi nel senso di sviluppare idrogeno, ed è da notare che l'acido nitrico nelle sue ossidazioni, p. es. sui composti organici e su altri composti non genera ammoniaca, per quello che finora ho potuto riscontrare.

Ma per discutere sull'origine dei prodotti generati dall'azione dell'acido nitrico sui vari elementi aspetto d'avere effettuati altri studi sulle proprietà fisiche dell'acido e di avere misurate le tensioni a sciogliersi in esso di diversi metalli.

Roma. Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università.

Sulla metilazione degli indoli;

Nota I. di G. PLANCHER.

Dalle ricerche istituite da E. Fischer [1] e proseguite in questo laboratorio risulta che dalla metilazione degli indoli prendono

[1] E. Fischer e Steche, Ann. Chem., 242-349.

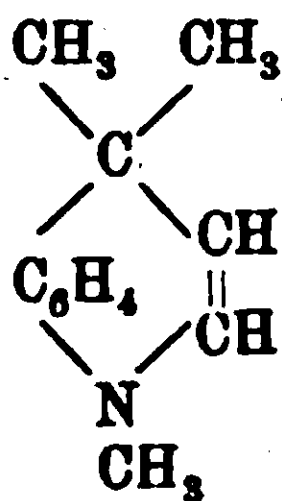
origine delle sostanze dotate di proprietà basiche, ohe dietro propoeta dell' illustre chimico tedesco furono ritenute derivati della chinolina, e più precisamente furono dette *diidrochinoline.*

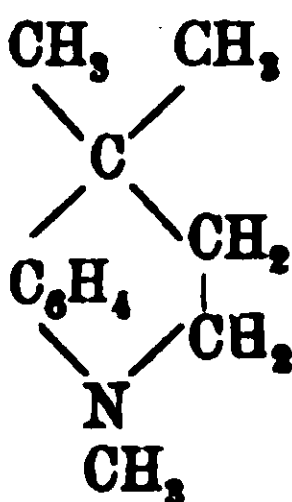
Di tutte le reazioni che conducono a tali prodotti, l' azione del ioduro di metile sull' indolo e sui suoi metilderivati e specialmente sul metilchetolo, e l' azione dei joduro di etile sopra quest' ultimo, sono le più studiate, e le basi che da esse traggono origine furono oggetto di lungo studio e di prolungate ricerche.

Nella prima reazione si forma quasi esclusivamente una base

$$C_{12}H_{15}N$$ (1)

ohe è nota sotto il nome di trimetildiidrochinolina e per la quale in seguito alle più recenti ricerche si era accettata la formola (2)

```
CH3  CH3
   \ /
    C
   / \CH
C6H4  ||
   \ /CH
    N
   CH3
```

Essa ridotta assume due atomi di idrogeno e dà la tetraidrotrimetilchinolina corrispondente (3).

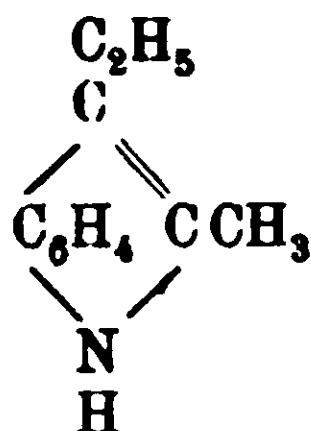
```
CH3  CH3
   \ /
    C
   / \CH2
C6H4  |
   \ /CH2
    N
   CH3
```

Per l' azione del joduro di etile sul metilchetolo, oltre ad un

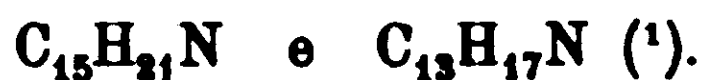
(1) Ibidem e E. Fischer e Meyer, Berl. Ber. 22-2622; Zatti e Ferratini, Gazz. Chimica Ital. 20-711.

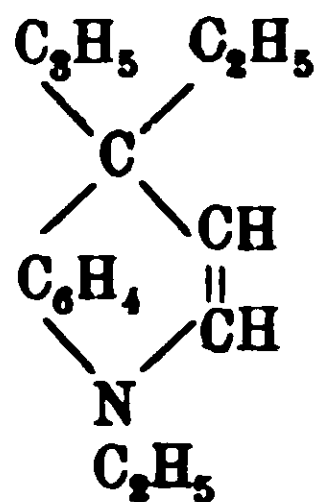
(2) Ciamician, Berl. Ber. 29-2460 e Ciamician e Piccinini, 29-2465.

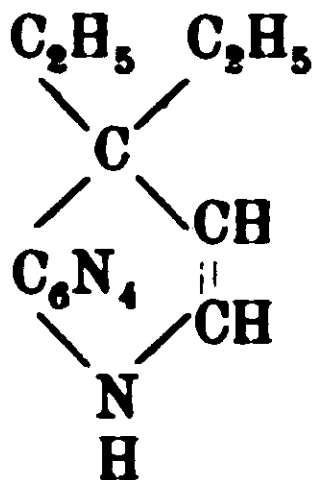
(3) Ficher e Sthoche, Ann. Chem. 242-266.

iodolo che fu dimostrato, per mie esperienze tuttora inedite, identico all' etilmetilindolo,

```
      C2H5
       C
      / \\
  C6H4   C CH3
      \ /
       N
       H
```

si formano due basi aventi la composizione data dalle formole

$$C_{15}H_{21}N \quad e \quad C_{13}H_{17}N \ (^1).$$

La prima di esse, per l' analogia che presenta colla anzidetta trimetildiidrochinolina colla quale ha una vera identità di comportamento, fu chiamata *trietildiidrochinolina*

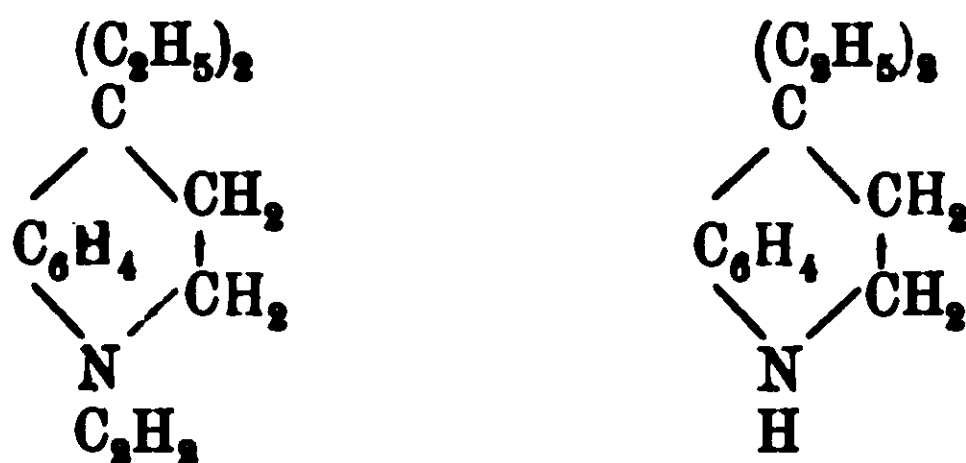
```
  C2H5  C2H5
     \  /
      C
     / \
        CH
  C6H4  ||
     \  /CH
      N
      C2H5
```

Questa base sta in relazione strettissima colla seconda dalla quale si può facilmente ottenere per l' azione del ioduro di etile, e parve giustificato per questo attribuire all' alcaloide $C_{13}H_{17}N$ la costituzione di base secondaria e chiamarla *dietildiidrochinolina*

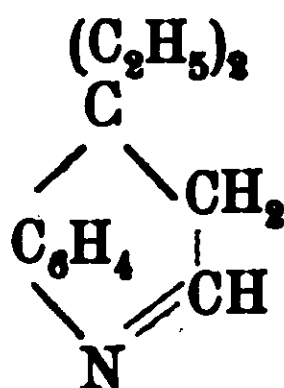
```
  C2H5  C2H5
     \  /
      C
     / \
        CH
  C6N4  ||
     \  /CH
      N
      H
```

(1) Fischer e Stheche, Ann. Chem. 242-359. Ciamician e Plancher, Gazz. Chim. Ital. 27 a 389.

Queste relazioni erano confermate anche dal fatto che le basi

$$C_{15}H_{23}N \quad e \quad C_{13}H_{19}N$$

che si ottengono rispettivamente ridocendo la trietil- e la dietil-diidrochinolina hanno realmente tutti i caratteri di base terziaria l'una, e di base secondaria l'altra, come risulta dalle formolo

```
 (C2H5)2              (C2H5)2
    C                    C
  /   \CH2             /   \CH2
C6H4    |            C6H4    |
  \   /CH2             \   /CH2
    N                    N
  C2H5                   H
```

Tuttavia alcune delle reazioni della dietildiidroohinolina non stavano in perfetto accordo con queste idee, e per esse ritenni che le si potesse attribuire la formola

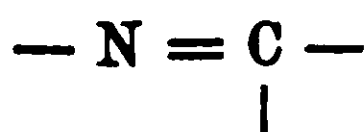
```
 (C2H5)2
    C
  /   \CH2
C6H4    |
  \   //CH
    N
```

tautomera della prima.

I fatti ai quali alludo sono i seguenti:

Essa dà un nitrosoderivato che a differenza delle nitrosoammine, non dà la nota reazione di Liebermann; e col fenilisocianato reagisce solo ad alta temperatura [1], mentre è noto che questo reattivo si presta assai bene anche a temperature relativamente basse per rivelare l'idrogeno imminico. Assai notevole è pure il fatto che essa al contrario della trietildiidrochinolina è stabile al permanganato a freddo.

Bisognò dunque che ammettessi che il doppio legame intercorresse tra il carbonio e l'azoto.

Sul modo di comportarsi dell'aggruppamento

$$-N=\underset{|}{C}-$$

[1] Gazz. Chim. Ital., 27 e 400.

col permanganato non si hanno molte notizie; tuttavia è noto che le ossime, le quali indubbiamente contengono tale concatenazione di atomi, non salificate in soluzione alcoolica resistono all'azione di questo reattivo [1]. Trovai perciò molto acconcio vedere come agiscono in tal caso i derivati aldeidici delle ammine, ed ho riscontrato che la benzilidenalina in soluzione alcoolica resiste lungamente al permanganato.

La diversa funzione del legame

$$-CH=CH- \quad \text{e di quello} \quad -N=CH-$$

vien posta bene in rilievo se si fa questo raffronto veramente tipico.

Lo *stilbene* $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ decolora all'istante il permanganato.

La *benzilidenanilina* $C_6H_5-N=CH-C_6H_5$ no.

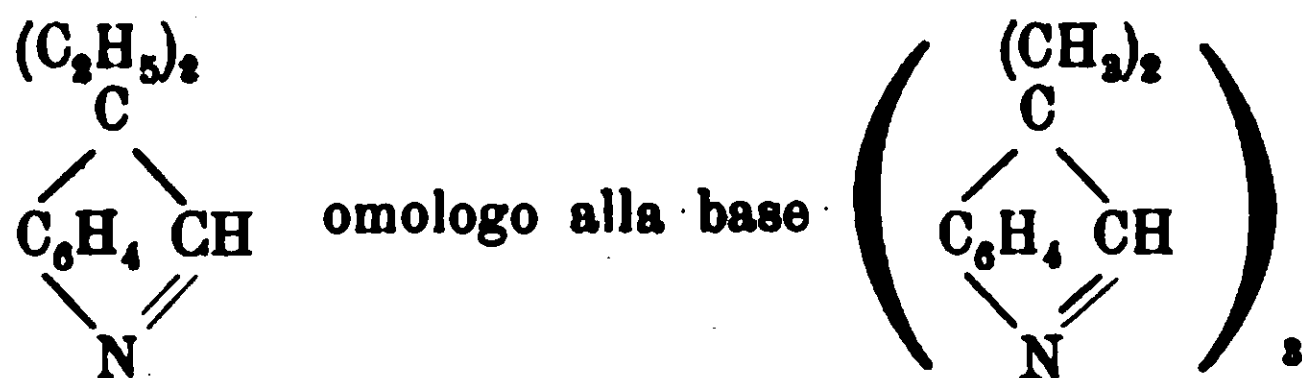
Fu così stabilito che nella base in questione il doppio legame doveva trovarsi tra l'azoto ed il carbonio.

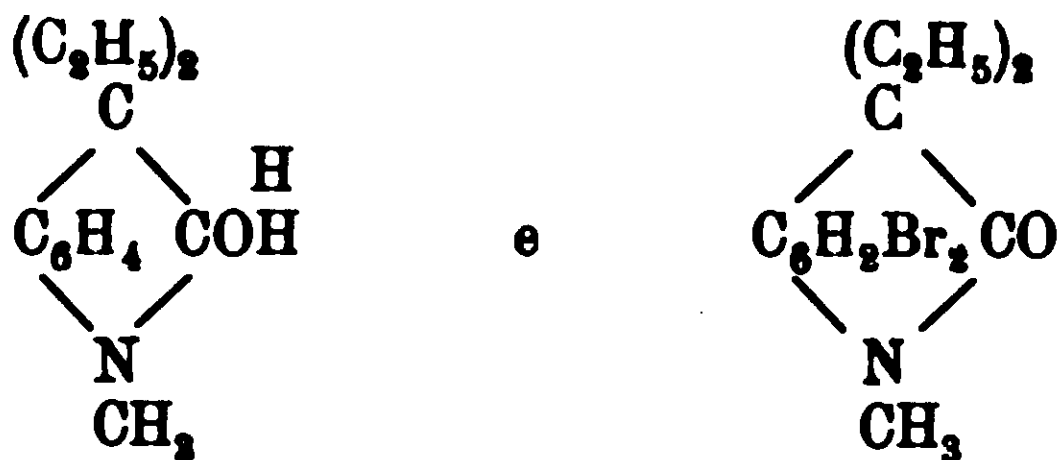
Però l'ossidazione a caldo con permanganato, venne a modificare ulteriormente le mie idee sulla costituzione di questo alcaloide e a farmi dubitare della sua natura chinolinica, rendendo probabile che esso come tutte le cosidette diidrochinoline dovesse considerarsi come un composto a nucleo indolieo.

L'acido che si ottiene ha la formola $C_{13}H_{15}NO_2$.

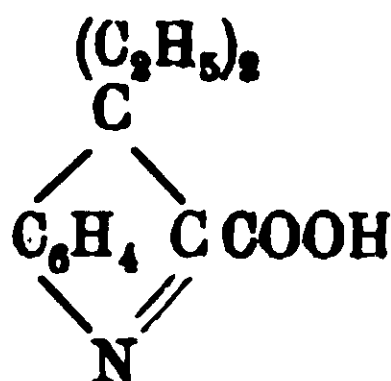
Già confrontando la formola della base $C_{13}H_{17}N$ con quello dell'acido che ne deriva, si vede che è avvenuto nella composizione del corpo lo stesso mutamento che avviene tutte le volte che in un derivato un metile viene ossidato a carbossile.

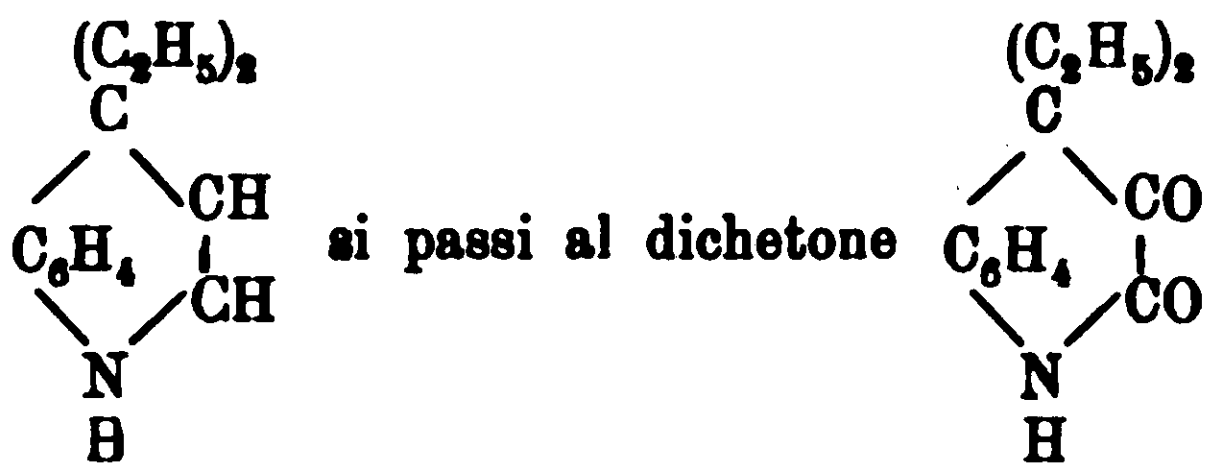
Quest'acido scaldato elimina anidride carbonica e si trasforma in un alcaloide

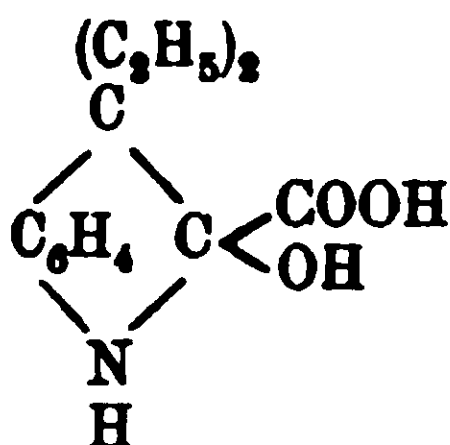
$$\begin{array}{c}(C_2H_5)_2\\C\\ \diagup \quad \diagdown\\ C_6H_4 \quad CH\\ \diagdown \quad /\!/\\ N\end{array} \quad \text{omologo alla base} \quad \left(\begin{array}{c}(CH_3)_2\\C\\ \diagup \quad \diagdown\\ C_6H_4 \quad CH\\ \diagdown \quad /\!/\\ N\end{array}\right)_2$$

[1] Angeli, Gazz. Chim. Ital. 27 b-355.

ottenuta da Brunner [1]. Facendo agire sul suo iodometilato la potassa, e quindi l'acqua di bromo si passa successivamente ad un *dietilmetilindolinolo* e quindi ad uno *dietilmetilbibromoindolinone.*

le proprietà dei quali hanno un perfetto riscontro in quelle degli omologhi ottenuti da Brunner [2].

All' acido $C_{12}H_{15}NO_2$ spetta quindi la formola

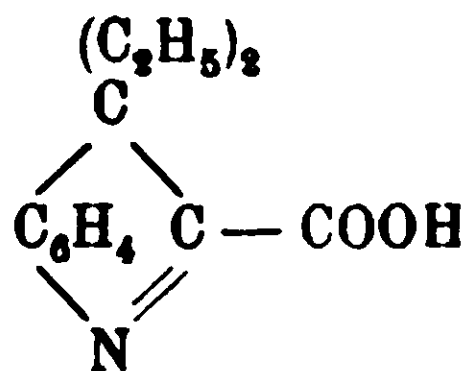
```
     (C2H5)2
        C
      /   \
  C6H4     C COOH
      \   //
        N
```

Volendo spiegare il passaggio da una diidrochinolina ad un acido di questa costituzione si incontrano serie difficoltà. Si potrebbe invero ammettere che dapprima dalla base

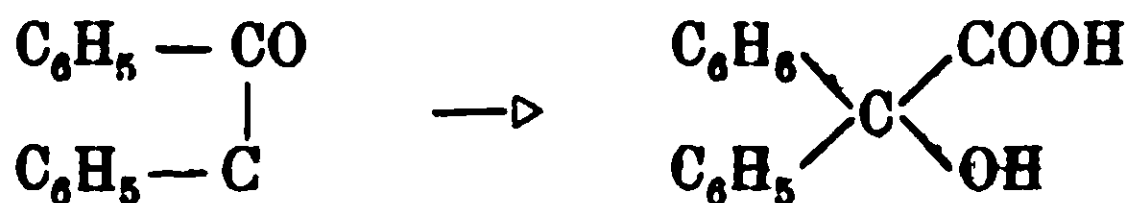
```
   (C2H5)2                                  (C2H5)2
      C                                        C
    /   \CH                                  /   \CO
  C6H4   |      si passi al dichetone     C6H4    |
    \   /CH                                  \   /CO
      N                                        N
      H                                        H
```

e da questo all' ossiacido

```
     (C2H5)2
        C
      /   \
  C6H4     C<COOH
      \   /  OH
        N
        H
```

(1) Brunner, Monath. für Chem. 16-851 e 17-264.

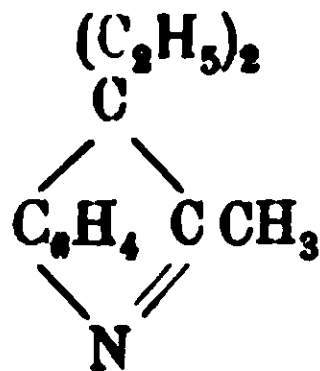
(2) Monath. für Chem. 27-258, Piccinini, Gazz. Chim. 27 a 473.

e finalmente per eliminazione di acqua all' acido

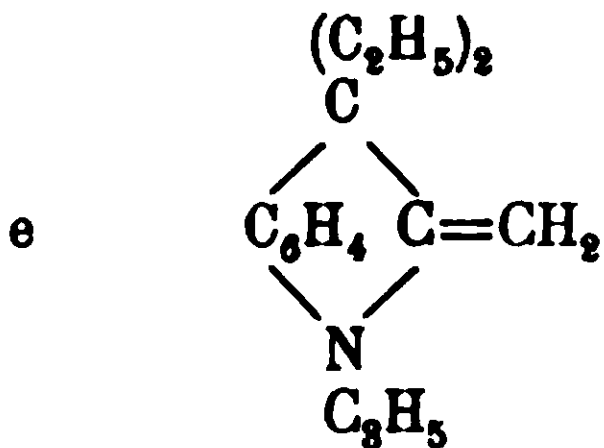
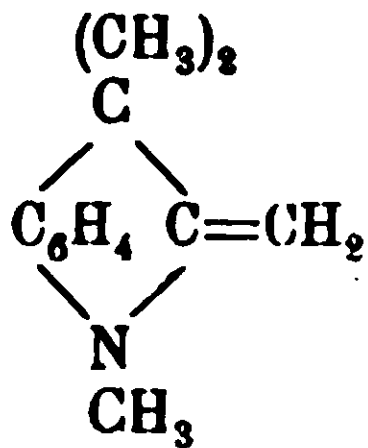
$$\begin{array}{ccc} & (C_2H_5)_2 & \\ & C & \\ / & & \backslash \\ C_6H_4 & & C - COOH \\ \backslash & & // \\ & N & \end{array}$$

Un passaggio di tal genere non sarebbe infine del tutto senza esempi, giacchè è noto che per azione della potassa il benzile dà acido benzilico (1)

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CO \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5 - C \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \diagdown \quad \diagup COOH \\ \quad\quad\quad C \\ C_6H_5 \diagup \quad \diagdown OH \end{array}$$

Tuttavia questa spiegazione appare però alquanto artificiosa e non del tutto soddisfacente.

Fui perciò indotto ad attribuire alla base $C_{13}H_{17}N$ la formola

$$\begin{array}{ccc} & (C_2H_5)_2 & \\ & C & \\ / & & \backslash \\ C_6H_4 & & C\,CH_3 \\ \backslash & & // \\ & N & \end{array}$$

che della succitata trasformazione rende conto nel modo più chiaro.

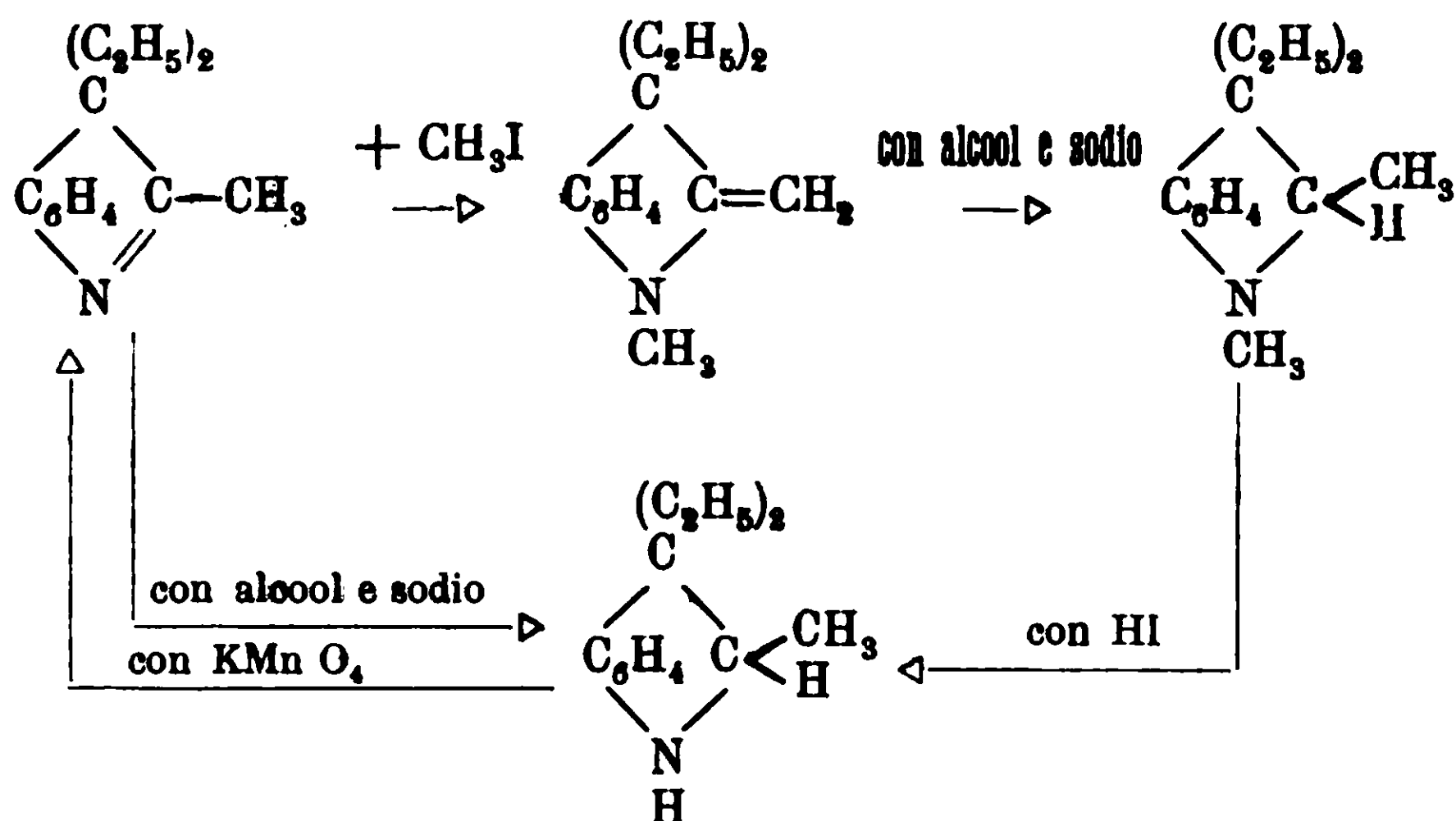
Per le basi $C_{14}H_{19}N$ (2) e $C_{15}H_{21}N$ (3) che si ottengono dalla precedente con ioduro di metile e di etile volendosi escludere la formola chinolinica si presentano come probabili le seguenti:

$$\begin{array}{ccc} & (CH_3)_2 & \\ & C & \\ / & & \backslash \\ C_6H_4 & & C{=}CH_2 \\ \backslash & & / \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array} \quad e \quad \begin{array}{ccc} & (C_2H_5)_2 & \\ & C & \\ / & & \backslash \\ C_6H_4 & & C{=}CH_2 \\ \backslash & & / \\ & N & \\ & C_2H_5 & \end{array}$$

(1) Klinger, Berl. Ber. 19, 1868.
(2) Ann. Chem., 248, 361.
(3) Gazz. Chim. Ital., 37 a 408.

A tale formula si possono fare obbiezioni che più avanti verranno esposte. Tuttavia essa è resa probabile dal fatto che non può ammettersi per queste basi una struttura differente da quella dell' alcaloide dal quale provengono.

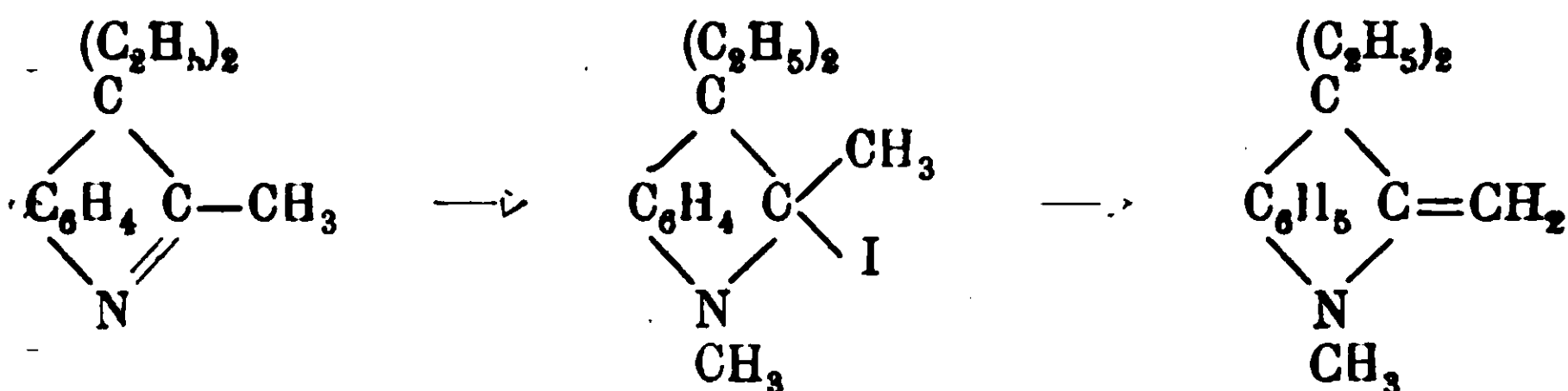
Ciò risulta dal seguente circolo di trasformazioni da me recentemente realizzato:

$$\begin{array}{c}(C_2H_5)_2\\ C\\ C_6H_4 \quad C{-}CH_3\\ N\end{array} \xrightarrow{+\ CH_3I} \begin{array}{c}(C_2H_5)_2\\ C\\ C_6H_4 \quad C{=}CH_2\\ N\\ CH_3\end{array} \xrightarrow{\text{con alcool e sodio}} \begin{array}{c}(C_2H_5)_2\\ C\\ C_6H_4 \quad C{<}^{CH_3}_{H}\\ N\\ CH_3\end{array}$$

$$\text{(I)} \xrightarrow{\text{con alcool e sodio}} \begin{array}{c}(C_2H_5)_2\\ C\\ C_6H_4 \quad C{<}^{CH_3}_{H}\\ N\\ H\end{array} \xleftarrow{\text{con HI}} \text{(III)}; \qquad \begin{array}{c}(C_2H_5)_2\\ C\\ C_6H_4 \quad C{<}^{CH_3}_{H}\\ N\\ H\end{array} \xrightarrow{\text{con } KMn\,O_4} \text{(I)}$$

giacchè sarebbe assurdo ammettere che in queste reazioni per le quali si arriva ad uno stesso prodotto e si può tornare a quello di partenza, uno qualunque dei prodotti intermedî avesse costituzione essenzialmente differente dagli altri come importerebbe l'ammettere per le due basi suddette la struttura chinolinica, accettando l' indolica per quella $C_{13}H_{17}N$.

Se tale è dunque la loro costituzione, l' azione del ioduro alcoolico per la quale si originano dall' alcaloide $C_{13}H_{17}N$, si può spiegare nel modo seguente:

Il ioduro alcoolico viene prima addizionato ed il prodotto d'addizionato trattato con potassa, invece di dare il corrispondente ossiderivato, elimina una molecola d' acqua a spese di un atomo d' idrogeno del metile formando un doppio legame nella catena laterale:

```
 (C2H5)2             (C2H5)2                 (C2H5)2
 C                   C                       C
 / \                 / \   CH3               / \
C6H4 C—CH3   —>    C6H4 C<          —>     C6H5 C=CH2
 \ //                \ /   \ I               \ /
 N                    N                       N
                      CH3                     CH3
```

Sulla denitrificazione;
memoria dei dott. G. AMPOLA e C. ULPIANI.

Lo studio della denitrificazione è entrato in questi ultimi anni in una nuova fase: dopo avere scoperta e studiata questa fermentazione sullo stallatico, si è cercato di seguirne l'andamento sui suolo arabile, e poichè i batterî denitrificanti finora conosciuti erano stati isolati soltanto dalla paglia (1) e dalle feci di cavallo e di bove (2) ossia dai materiali primi che costituiscono il letame, era razionale, che si dovesse seguire il fenomeno nello stesso terreno e fino ad un certo punto preoccuparsi dell'innesto di un materiale di cultura batterica così pericoloso, che l'agricoltore veniva a fare nel suo campo, quando vi portava il letame.

Ora essendo a noi riuscito d'isolare dal suolo arabile e dall'aria due specie nuove di denitrificatori, la relazione fra il letame e la terra arabile potrebbe essere interpretata nel senso che aria terra arabile, paglia, feci d'erbivori, letame debbano forse considerarsi come anelli d'una stessa catena.

La paglia si secca all'aria sul suolo; essa è destinata all'alimentazione del bove e del cavallo; le feci di questi animali formano il letame, e questo è destinato alla terra arabile.

Senza pretendere con questo di stabilire un ciclo teleologico per la denitrificazione, l'isolamento di specie denitrificanti dal terreno e dal pulviscolo atmosferico, da questi immensi vivai di specie microbiche, ci dimostra per lo meno, che gli agenti della denitrificazione sono molto diffusi in natura, e possono vivere e resistere in condizioni disparatissime.

(1) Burri e Stutzer, Journal Landwirtschaft, 1894; Centralblatt für Bact., 1895.

(2) Ampola e Guarino, R. Acc. dei Lincei, V, 2° sem., 15 f.°, p. 90; id. id. p. 10.

Forse come i fissatori d'azoto che vivono sulle radici delle leguminose, arricchendo il terreno di nitrati a spese dell'azoto dell'aria, i denitrificatori ristabiliscono l'equilibrio dell'azoto nell'atmosfera, svolgendolo in condizioni non ancora ben definite dai nitrati del suolo, e solo con la determinazione precisa di queste condizioni si potrà influire a vantaggio dell'agricoltura sulla concorrenza fra le specie nitrificanti e denitrificanti.

Il Deherain [1], ripetendo le esperienze di Wagner con terra arabile addizionata di nitrato di soda e di concime di stalla al 10 %, trova che alla temperatura di laboratorio (gennaio 1897) si ha una perdita di nitrato del 10 %, mentre alla temperatura di 32° le perdite saliscono al 75 %: invece con terra addizionata soltanto col 2 % di concime, i nitrati aumentano, e la nitrificazione prende il sopravvento sulla denitrificazione.

Ecco dimostrato come il variare di due condizioni, temperatura e quantità di sostanza organica, possa influire grandemente sul fenomeno.

In ordine a queste idee, noi abbiamo studiato la biologia delle due nuove specie di batterî denitrificatori, per poi esaminare dal punto di vista chimico il meccanismo della riduzione dei nitrati.

Isolamento dei B. denitrificans V.

Numerosi tentativi di provocare la fermentazione salnitrica ponendo con un filo di platino sterilizzato un granello di terra (campagna romana) in un tubicino di brodo nitrato al 0,30 % erano sempre riusciti infruttuosi, quando in un tubetto di brodo nitrato tenuto in cultura anerobica sopra pirogallato potassico si potè sorprendere la formazione di una schiuma a finissime bolle. Da questo tubetto si fecero delle piastre in gelatina, ottenendo uno sviluppo di numerose colonie, di cui furono differenziate 18 specie. Di ognuna di queste si fece passaggio in brodo nitrato al 0,30 %. Uno solo dei 18 tubetti presentò il fenomeno della schiuma, e derivava da una colonia energicamente fluidificante, che ad una numerazione approssimativa risultò rappresentata nella proporzione del 4 %.

[1] Deherain, Ann. agr., t. XXIII, p. 4.

Il microrganismo così isolato per questo potere fluidificante si differenzia essenzialmente da quelli di Burri e Stutzer e dal *B. denitrificans agilis* di Ampola e Garino: differisce poi da quello di Schirokikh [1], che è aerobio obbligatorio, perchè anerobio facoltativo, anzi nell'assenza assoluta di ossigeno la sua facoltà denitrificante diventa più attiva. Per porlo in serie cogli altri denitrificanti lo chiameremo *B. denitrificans* V.

Caratteri morfologici.

All'esame microscopico un preparato colorato di una cultura in agar di 24 ore presenta elementi corti, che non oltrepassano lo lunghezza di μ. 1,8.

Movimento. — Nei preparati a goccia pendente presenta un movimento vivace.

Caratteri di colorazione. — Si colora uniformemente bene coi colori di anilina. Si decolora col metodo di Gram. Non presenta la doppia decolorazione.

Culture in gelatina a piatto. — Le piastre presentano un intenso color verde erba diffuso. Le più superficiali diventano rapidamente enormi e confluiscono e non presentano che un nucleo tondeggiante oscuro, attorniato da una piccola nuvola di grandi granulazioni, nuotante in una conca di gelatina fluidificata. Nelle più piccole, che sono anche le più profonde, prevale un tipo di organizzazione più definito, in cui le grandi granulazioni costituiscono due aloni concentrici intorno al nucleo centrale.

Infissione in gelatina. — La fluidificazione avviene ad imbuto. Iu 5-6 giorni tutto il tubo è fluidificato.

Cultura in agar a piatto. — Le colonie profonde sono generalmente ovali con angoli molto acuti di colorito verdognolo. Le superficiali sono aniste, rotonde, con un orlo, che qua e là presenta irregolarmente delle piccole insenature emisferiche di un colorito verdognolo, che va degradando d'intensità dal centro alla periferia, dove diventano quasi incolori. Molto interessante è lo sviluppo delle colonie che sono prossime alla superficie, sviluppo che si può seguire in tutte le sue fasi.

[1] Schirokikh, "Cent. Blat. f. Bact.", II Band, 1896.

La colonia, dapprima ovale, tende, generalmente da una sola parte, ad aprirsi come un libro e dalla fenditura incomincia a svilupparsi un alone di una sostanza chiara, finamente granulosa, che si diffonde sempre di più involgendo la colonia primitiva, che mano mano diminuisce fino a scomparire.

Nella piastra oltre alle colonie, che sono ab origine superficiali e quelle, che si mantengono sempre profonde ossia ovali, si osservano tutte queste forme di passaggio. Da ognuna di queste forme, ripetendo le piastre, si ottiene la medesima serie di forme.

Le piastre hanno un colore verdognolo meno intenso di quelle in gelatina.

Culture per strisciamento in agar. — Sviluppa lungo il percorso dell' ago in forma di una striscia verdognola, che si estende poco. L' orlo è mammellonato. Tutta la piastra è verde.

Cultura in brodo. — Intorbida uniformemente il brodo di Loeffler. Presto si forma una pellicola superficiale e un deposito al fondo. Il brodo diventa verde. Molto più rapido e intenso è lo sviluppo in brodo nitrato al 0,30 $^0/_0$. Qui invece della pellicola si forma dopo 1-2 giorni una schiuma di finissime bolle, che poi divengono più grosse e più rade fino a scomparire dopo circa una settimana. Notevole è il fenomeno da noi costantemente notato, che, dopo un giorno dall' innesto, quando alla superficie del liquido si notano poche bollicine, se si scuote con un colpo secco il tubicino, dopo qualche secondo si ha uno sviluppo considerevole di finissime bolle, che si sollevano dal fondo e si raccolgono alla superficie formando un mezzo centimetro di schiuma.

Cultura su patate. — Si sviluppano rapidamente formando una patina color rosso-vivo.

Isolamento del B. denitrificans VI.

Fin dal 1877 il Bechamp (1) aveva notato che se si lascia esposta all' aria una soluzione di nitrato, acetato e fosfato di soda, si ha una viva fermentazione con sviluppo di azoto. Il Bechamp non ha cercato di isolare l' agente di questa fermentazione. Ab-

(1) I. Ber. Thier. Chemie, 1877.

biamo ripetuto queste esperienze, esponendo in un canto del laboratorio all' aria una soluzione all' uno $^0/_0$ di questi tre sali. Dopo tre giorni la soluzione si è fortemente intorbidata ed abbiamo notato lo sviluppo di bollicine gassose. Un innesto in un tubicino di brodo nitrato, presentò una schiuma notevole. Dopo una serie di passaggi in brodo nitrato, procedemmo all' isolamento di questo denitrificatore mediante piastre in gelatina. Potemmo così ottenere in cultura pura un microrganismo con i seguenti

Caratteri morfologici.

Nel preparato microscopico colorato questo denitrificatore si presenta in forma di bastoncini più lunghi e più sottili del V.

Movimento. — Nel preparato a goccia pendente si mostra animato da un vivace movimento.

Colorazione. — Si colora uniformemente coi colori di anilina. Non resiste alla decolorazione col metodo di Gram. Non presenta doppia colorazione.

Cultura in gelatina a piatto — La colonia è piccola, rotonda, giallognola, finamente granulosa. Non fluidifica la gelatina.

Infissione in gelatina. — Lungo il percorso dell' ago, si sviluppa come una riga bianca, sottile che nelle parti superiori non è limitata all' innesto, ma forma come dei veli.

Cultura in agar a piatto. — Benchè assolutamente diverso dal bacillo precedentemente descritto, esso presenta nelle colonie in agar molti punti di somiglianza con esso. Le colonie profonde sono ovali, solo sono bianche invece che verdognole.

Le meno profonde tendono a farsi superficiali seguendo tutte le fasi descritte a pag. 6 per il V. Però il corpo della colonia mostra una disposizione nettamente concentrica (qualche volta abbiamo potuto differenziare fino a nove zone concentriche) e l'alone che lo circonda è bianco come la neve e tutto increspato come un collare inamidato da bambino.

Cultura per strisciamento in agar. — Sviluppa lungo il percorso dell' ago, guadagnando moltissimo in estensione. L'orlo è finamente dentato.

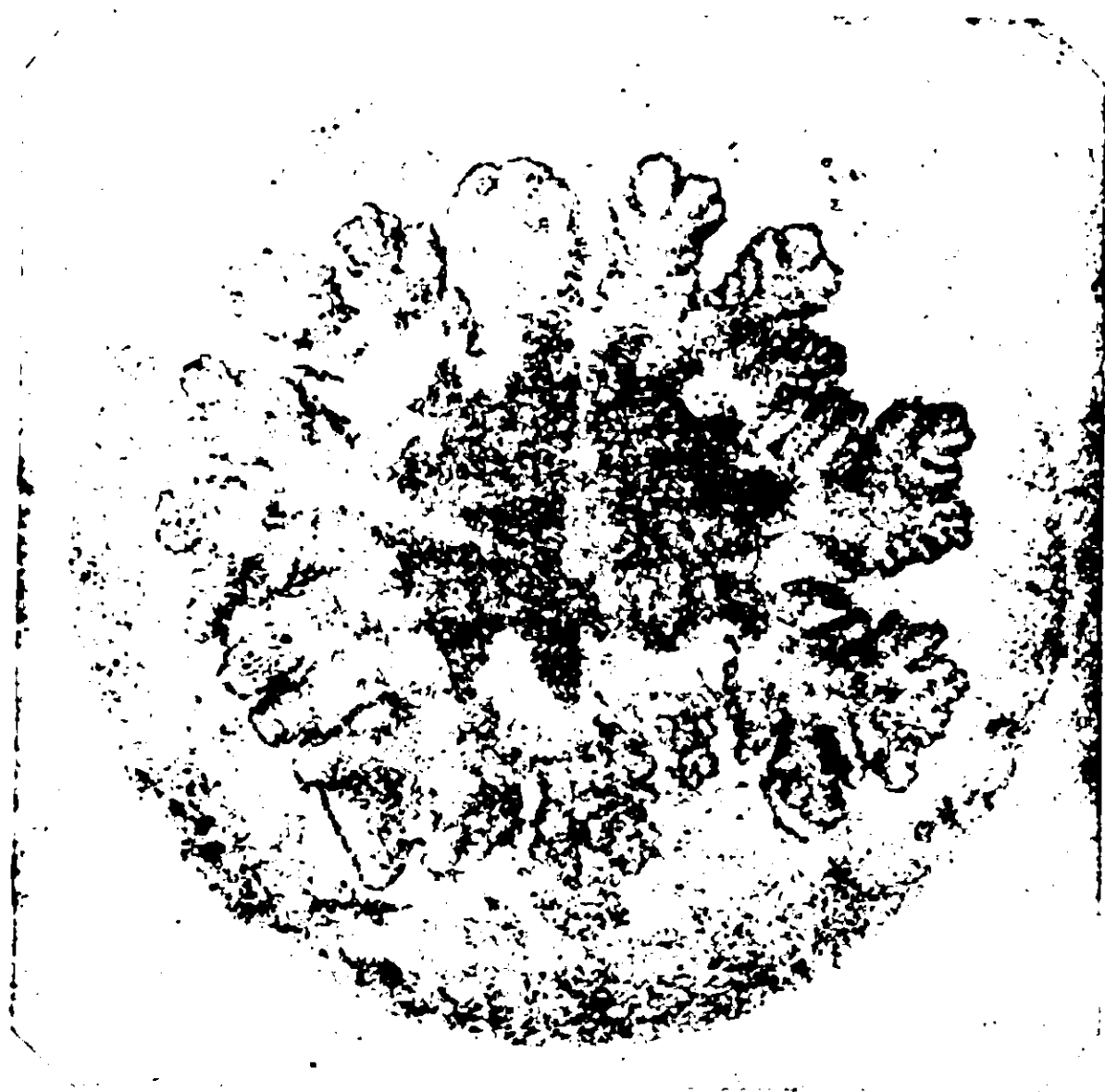
Cultura in brodo. — Il brodo s' intorbida debolmente e si forma un leggero deposito granuloso al fondo. Nel brodo nitrato presenta

i medesimi fenomeni che il V, solo la schiuma è candidissima, mentre quella prodotta dal V è verdognola.

Cultura su patate. — Lo sviluppo alla temperatura di 30° avviene dopo 2-3 giorni, ma si fa abbondantemente sotto forma di una crema bianca, semifluida, che si eleva mm. 3-4 dalla superficie della patata e che rapidamente la invade tutta discendendo perfino dal bordo lungo le pareti laterali. Questo sviluppo sulle patate è caratteristico ed insieme agli altri caratteri differenzia questo batterio dagli altri denitrificatori.

Lo distinguiamo col nome di *B. denitrificans* V.

Le microfotografie furono fatte al Laboratorio Chimico dei Tabacchi con una macchina Reichert di Vienna e stativo Zeiss microfotografico. Rendiamo sentite grazie all' egregio prof. A. Pezzolato degli aiuti di cui ci fu largo.

COLONIA B. DENITRIFICANS VI IN AGAR.

Obbiettivo da proiezione " Planar ".
Foco = 75 mm.
Condensatore semplice.
Distanza dalla lente posteriore dello obbiettivo al vetro opaco cc. 77.
Apertura del diagramma 8 mm.
Illuminazione a gas (incandescenza Auer).

COLONIA B. DENITRIFICANS V IN AGAR.

Obbiettivo da proiezione Zeis.
Foco = 35 mm.
Distanza dall' obbiettivo al vetro opaco cm. 66.

STUDIO BIOLOGICO DEI BATTERÎ DENITRIFICANS V E VI.

La difficoltà di queste ricerche, il tempo che esigono, e i numerosi controlli che debbono subire perchè riescano concludenti, non ci permettono di presentare uno studio completo.

Delle molte esperienze che sono ancora in corso, accenneremo soltanto alle principali.

Sostrati nutritivi.

Idrati di carbonio. — Degli esosi abbiamo esperimentato, solo il destrosio in cui il V si sviluppa più energicamente del VI. I polisaccaridi non vengono invertiti, almeno sono rimaste sterili le provette con *saccarosio* e $NaNO_3$ innestate col V. Gli amidi e la cellulosa non vengono attaccati; similmente la destrina.

È da notarsi che il Deherain [1] adopera appunto l'amido quale miglior mezzo nutritivo nelle sue esperienze sulla denitrificazione. Probabilmente il Deherain, che non ha lavorato con culture pure, innestava una mescolanza di specie batteriche, di cui alcune avevano potere inversivo e diastasico.

Acidi organici monobasici. — Furono preparati sei palloncini coi primi sei acidi monobasici della serie grassa, adoperando quantità proporzionali ai loro pesi molecolari.

Acido formico	gr.	1,39
„ acetico	„	1,82
„ propionico	„	2,24
„ butirico	„	2,67
„ valerianico	„	3,10
„ caproico	„	3,53

Abbiamo neutralizzato esattamente con KOH normale (quantità calcolata), abbiamo aggiunto per ogni palloncino gr. 1,25 di $NaNO_3$ gr. 0,0625 di Na^3PhO^4, gr. 0,625 di NaCl e gr. 250 di acqua, indi abbiamo sterilizzato ed innestato col *B. denitrificans* V.

Il primo dei palloncini a svilupparsi è stato quello col butirrato, che dopo due giorni era in piena fermentazione, seguirono quelli dell'acetato e del capronato, gli altri palloncini (ossia quelli con acidi a numero impari di atomi di carbonio) hanno prodotto solo nn leggiero intorbidamento.

Acidi organici bibasici. — Innesti in palloncini contenenti carbonato ed ossalato di potassio non si sono sviluppati.

Acidi amidati. — Il V nell'asparagina e nitrato si sviluppa meravigliosamente: in una sola notte si è avuto spesso uno sviluppo completo. Se si fanno innesti in asparagina del *B. denitrificans agilis*, del V e del VI, si osserva che il primo a svilupparsi è il *B. denitrificans agilis* che dà al tubetto una tinta di caffè, poi il V che dà una bella tinta verde, indi il VI che dà un intorbidamento del tutto bianco.

[1] Deherain, Ann. agr., t. XXIII, p. 4.

Influenza della quantità di nitrato.

L' optimum della concentrazione è al 0,30 $^0/_0$, però una volta in una serie di prove con brodo nitrato a diverse concentrazioni si è visto sviluppare per primo quello all' 1,20 $^0/_0$ di concentrazione. In un liquido col 2 $^0/_0$ di nitrato la denitrificazione si compie, ma stentatamente e incompletamente.

Per concentrazione dal 2 $^0/_0$ al 10 $^0/_0$ abbiamo istituita la seguente esperienza:

Il 26 luglio furono innestati con cultura in agar del V una serie di tubicini di brodo contenenti il 2, 4, 6, 8, 10 $^0/_0$ di nitrato.

Il 27 troviamo intorbidamento leggiero nei tubicini al 2 e 4 $^0/_0$; il 28 in quelli al 6 $^0/_0$; il 29 in quelli all' 8 $^0/_0$; quelli al 10 $^0/_0$ rimasero sempre limpidi.

Nessuno ha presentato il fenomeno della schiuma, anzi nella parte superiore della colonna liquida si venne formando uno stratarello di liquido limpido.

Il 14 agosto furono esaminati i tubetti facendone un passaggio in brodo nitrato al 0,30 $^0/_0$ per vedere se i batteri erano vivi e conservavano il loro potere denitrificante: solo l' innesto corrispondente ai tubetti al 2 $^0/_0$ si sviluppò e dette schiuma, gli altri rimasero sterili.

Tutti i tubetti innestati il 26 luglio diedero la reazione della difenilammina, della brucina e della salda d' amido iodurata.

Influenza della luce solare.

L' esposizione alla luce solare diretta per 2, 3, 4 ore al giorno non ha dimostrato influenza sul decorso della denitrificazione.

Tubetti di brodo nitrato sono stati innestati col B. V e VI il 12 agosto e tenuti per tutta una giornata alla luce solare (temperatura media al sole 38°).

Alla mattina il V è limpido, il VI notevolmente intorbidato; si tengono per un' altra giornata al sole (temperatura media 38°) il V resta limpido ed il VI benchè si sia fortemente intorbidato, non presenta la menoma formazione di schiuma. A questo punto le prove di controllo tenute alla luce diffusa erano in piena fermentazione.

Durante la notte il V ch' era limpido non solo s' intorbida, ma alla mattina mostra un accenno di schiuma; il VI resta torbido, ma senza schiuma.

Durante un' altra giornata di esposizione al sole la fermentazione del V parve arrestarsi, ma alla mattina del giorno dopo (15 agosto) tanto il V che il VI presentarono netto il fenomeno della schiuma. Il V però non presentava il suo caratteristico color verde. Si ebbe dunque il ritardo di due giorni nelle prove di controllo.

L' azione sfavorevole della luce solare almeno per il VI si esercita piuttosto sull' attività fermentativa dei batteri che sulla vegetativa.

Influenza del calore umido.

Furono fatte queste esperienze mettendo in un termostato i tubetti innestati immersi in un bicchier d' acqua che già avea preso la temperatura del termostato. L'optimum della temperatura è da 30° a 40°. Si sono fatte poi esperienze a 45°, 50° e 55°.

Termostato a 45°. — I tubetti che subito dopo essere innestati sono stati tenuti in termostato a 45° per ½, 1, 3, 4 ½, 6 ore, si sviluppano poi regolarmente; il V prima del VI. Tenendo i tubetti per 9 e 18 ore in termostato, si nota un ritardo nella comparsa della schiuma che ora però compare prima nel VI che nel V. Per innesti tenuti per 40 ore in termostato il VI presenta il fenomeno della schiuma dopo 5 giorni, il V non si sviluppa. Dopo 60 ore a questa temperatura il VI non si sviluppa più.

Termostato a 50° — Il V non si sviluppa più se tenuto a questa temperatura per 20 minuti, il VI resiste solo un'ora.

Termostato a 55° — Questa temperatura sterilizza le culture del V e del VI dopo 5 minuti.

Concludendo, il V è meno resistente del VI al crescere della temperatura. Ambedue non sporificano.

Resistenza alla inanizione.

Per queste esperienze l'acqua distillata è stata ridistillata su

permanganato di potassa e calce; tutti i vetri sono stati lavati con acido solforico concentrato e poi con acqua distillata.

Due tubetti con cc. 10 di quest' acqua sono stati innestati col V e col VI da culture in agar il giorno 5 agosto. Ogni due o tre giorni sono stati fatti passaggi in brodo nitrato al 0,30 $^0/_0$ con un'ansa di filo di platino accuratamente lavata e sterilizzata. Ancora, ossia sette mesi dopo l'innesto, i batteri nei due tubetti sono in vita e capaci di fermentare in una sola notte un tubetto di brodo nitrato.

Resistenza al disseccamento.

Il 15 settembre fili di seta sterilizzata bagnati con culture in brodo del V e VI sono stati posti in capsule di Petri dentro ad un essiccatore ad acido solforico. Ogni settimana circa si son fatti passaggi in brodo nitrato per vedere se i batteri erano in vita e capaci di denitrificare. Dopo otto settimane i fili di seta corrispondenti al V si sono ritrovati sterili: invece quelli corrispondenti al VI sono ancora fino ad oggi in vita, dopo circa cinque mesi di disseccamento, senza aver subìto alcuna attenuazione della forza denitrificante. Forse questa enorme resistenza del *B. denitrificans* VI al disseccamento va messa in relazione colla sua origine dal polvisculo atmosferico.

Resistenza agli acidi e agli alcali.

Per gli acidi soluzioni di brodo nitrato, che contengono 0,174 di H^2SO^4 per $^0/_0$ non permettono lo sviluppo del V. Soluzioni acide più diluite non sono state provate. Per gli alcali soluzioni di brodo nitrato che contengono soltanto 0,2486 di KOH libera per $^0/_0$ ritardano enormemente lo sviluppo del V: soluzioni che contengono 0,5972 $^0/_0$ di KOH sono rimaste sterili.

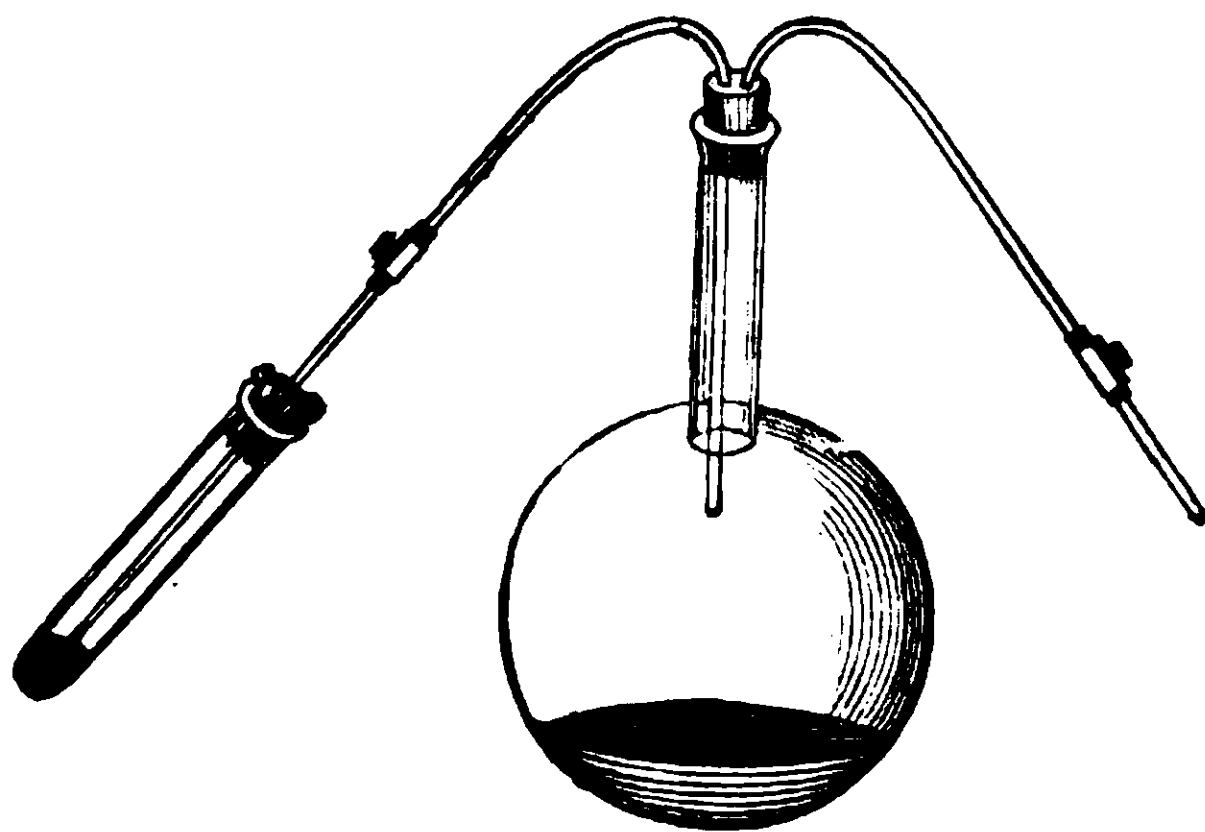
Sviluppo in presenza di vari gas.

Finora sono stati sperimentati da noi solo l'ossigeno e l'ossidulo d'azoto. I problemi interessanti, che si connettono a queste esperienze, saranno discussi in seguito.

Equazione chimica della denitrificazione.

Le conoscenze attuali del processo chimico della denitrificazione si riducono a questo, che i nitrati diminuiscono sino a scomparire, che il liquido si fa alcalino e che si sviluppa un gas intorno alla cui composizione si hanno analisi contraddittorie.

Per studiare in modo completo l'andamento di questo fenomeno e per giungere a definirlo con una equazione chimica, ci siamo serviti del metodo seguente:

Descrizione dell'apparecchio. — Abbiamo adoperato un apparecchio simile a quello di Schultze e Tiemann per la determinazione dell'acido nitrico; ossia un palloncino della capacità di circa cc. 500, chiuso da un tappo di gomma a due fori attraversati da due tubi di vetro capillari curvati a U. La estremità esterna dei due tubi era introdotta in due grossi caoutchouc da pompa, che portavano nel loro mezzo due forti pinze a pressione.

Uno poi di questi caoutchouc riceveva dall'altro estremo un tubo di vetro affilato in punta lunga e sottile che veniva protetta dal pulviscolo atmosferico con una provetta di vetro tenuta addossata al tubo stesso mediante un completo zaffamento circolare con ovatta.

Descrizione dei metodi di cultura. — Nel palloncino fu messa la seguente soluzione:

Glucosio	gr.	1,00
Cloruro di sodio . . .	„	0,625
Fosfato tribasico di sodio .	„	0,002
Nitrato di potassio. . .	„	0,6006

Una soluzione identica fu preparata in un altro palloncino, che dovea servire per controllo e che, chiuso ccn tappo di ovatta, fu sottoposto allo stesso processo di sterilizzazione.

Il palloncino montato alla Schultze e Tiemann si fece bollire per circa un'ora per cacciare tutta l'aria dell'apparecchio, si chiusero fortemente le pinze prima di togliere la fiamma e si aspettò che il tutto prendesse la temperatura dell'ambiente.

A questo punto si prese una cultura del V in brodo nitrato, in cui la fermentazione era finita, se ne arroventò l'orlo superiore e si sostituì alla provetta unita al tubo dell'apparecchio, di cui la punta affilata venne così a pescare nel brodo della cultura.

Aprendo la pinza con precauzione si fecero entrare alcune goccio del brodo nel palloncino e per meglio assicurare il vuoto questo venne capovolto in un bagno di glicerina.

Questo apparecchio ci parve rispondere a tutte le esigenze chimiche e batteriologiche più rigorose. Servendoci dell'ebollizione, non solo veniva scacciata tutta l'aria, ma anche tutti i gas in soluzione. L'apparecchio prima dell'innesto riceveva un'ultima sterilizzazione ed un ultimo lavaggio col suo stesso vapor d'acqua, e rimaneva montato nella maniera più adatta per il processo analitico per cui doveva servire. Di più, servendoci del vuoto come mezzo d'aspirazione per l'innesto, si risolveva il difficile problema di fare una cultura anerobica (la più adatta per la denitrificazione) senza esporsi ai serî pericoli d'inquinamento che presenta il rimuovere i tappi dai palloni al momento dell'innesto.

I metodi precedentemente usati non rispondevano a queste esigenze, quando si rifletta che Burri e Stutzer non toglievano l'aria, limitandosi a calcolarla dalla quantità d'ossigeno assorbito dal pirogailato potassico, che col metodo di uno di noi insieme al dottor Garino non si può raccogliere che una parte del gas, e che coi metodi di Deherain ogni precauzione batteriologica è bandita.

Dopo tre giorni il liquido dell'apparecchio cominciò a farsi torbido, fine bollicine si sollevavano dal fondo e si raccoglievano

alla superficie in forma di spuma. Questo fenomeno durò dieci giorni. Alcuni giorni dopo scomparsa la spuma, ritenendo finita la denitrificazione, procedemmo all'analisi dei prodotti della fermentazione.

Analisi del gas estratto alla pompa Sprenghel.

Il gas sviluppato dalla fermentazione è stato raccolto alla pompa. Il mercurio è stato purificato coll'ebollizione con acido cloridrico, e similmente la pompa è stata lavata con acido cloridrico e poi con acqua distillata.

In un gassometrino Bunsen si sono così raccolti cc. 106 di gas alla temperatura di 23° ed alla pressione di mm. 767,3. Questa pressione per la correzione barometrica scende a mm. 764,43 e per la correzione dovuta alla tensione del vapor d'acqua divento 743,5.

Ora applicando la formola

$$V^0 = V^t \frac{H273}{760T}$$

si ha che il volume del gas, corretto, equivale a cc. 95,64.

Per l'analisi del gas fu seguito il metodo di Hempel. Dopo travaso nella pipetta a potassa i cc. 106 divennero cc. 66,1 alla T 23° e alla Ho 767,3 mm. che ridotti col solito metodo equivalgono a cc. 59,64.

Lasciato l'apparecchio col vuoto attaccato alla pompa, l'indomani si estrassero altri cc. 2,5 di gas a T: 23° e H. 766 mm. dei quali cc. 0,5 furono assorbiti dalla potassa.

Riduceudo si ha:

$$\begin{aligned} 2{,}5 &= 2{,}26 \\ 2 &= 1{,}80 \\ \hline CO_2 &= 0{,}46 \end{aligned}$$

quindi

Gas prodotto dalla fermentazione . .	cc. 97,90
Gas non assorbito dalla KOH . . .	» 61,44
Anidride carbonica . .	cc. 36,46

Il gas non assorbito è stato poi sottoposto al passaggio in pirogallato potassico. Non si è avuto diminuzione alcuna, il che escludendo la presenza dell'ossigeno ha dimostrato che in tutte le operazioni descritte non è per nulla penetrata aria nell'apparecchio.

Dopo avere esclusa la presenza di ossido d'azoto mediante passaggio del gas in pipetta con permanganato potassico al 4 $^0/_0$ acido per H_2SO_4, si è ricercato l'ossidulo d'azoto introducendo nella pipetta ad esplosione una quantità misurata del gas ed una quantità doppia d' idrogeno e facendo scoccare la scintilla. Non si è avuta diminuzione alcuna nel volume del gas.

Allora sul gas, da cui si era eliminata l'anidride carbonica, si procedè alla determinazione della densità col metodo di Bunsen (dendità del gas $\frac{T'^2}{T'}$) da cui risultò che il gas prodotto dalla fermentazione eliminato CO_2, è azoto puro.

Tempo impiegato per l'efflusso.

Aria	47",2		Gas	46",5	
"	47",25	47",2	"	46",5	46",5
"	47",2		"	46",5	

Densità trovata. . . . 0,9705

Densità dell'azoto . . . 0,9714.

Questa costatazione diretta ci è sembrata necessaria perchè finora il gas svolto nella fermentazione salnitrica era stato ritenuto per azoto solo perchè non veniva assorbito con i soliti mezzi e perchè sparivano contemporaneamente i nitrati.

Determinazione del CO_2 combinato alla potassa.

La quantità di CO_2 sviluppata fu di cc. 36,46. Poichè da esperienze precedenti avevamo trovato che molta anidride carbonica rimaneva trattenuta nel liquido allo stato di bicarbonato con la KOH liberatasi dalla demolizione della molecola del nitrato, procedemmo alla determinazione di questa CO_2 col metodo seguente.

Nel palloncino ancora collegato alla pompa, e in cui vi era vuoto

perfetto, si fece aspirare dell'acido solforico diluito servendoci del medesimo metodo impiegato per l'innesto.

Il gas sviluppato per l'azione dell'H_2SO_4 fu raccolto in un gassometrino di vetro e letto in due volte nelle burette Hempel.

1ª porzione.	cc. 75, 1	
Temperatura	„ 23°,5	
Pressione	„ 768, 5 mm.	
Pressione ridotta	„ 744, 5	
Volume del gas corretto		cc. 67,77
2ª porzione.	cc. 53, 3	
Temperatura	„ 24°,5	
Pressione	„ 767, 3 mm.	
Pressione ridotta	„ 741, 7 mm.	
Volume del gas corretto		„ 42,72
Totale del gas corrotto . . .		cc. 115,49

Questo gas fu assorbito completamente dalla potassa.

Riassunto del gas raccolto.

Azoto		cc. 61,44
CO_2	Libera cc. 36,46 Combinata „ 115,49	„ 151,95
Totale del gas		cc. 213,39

Determinazione del glucosio residuo.

Estratto il gas si smontò il palloncino e si constatò con la difenilammina la scomparsa dei nitrati e l'assenza dei nitriti. Si portò il volume del liquido a cc. 500 e similmente si portò a cc. 500 il volume del liquido del palloncino di controllo.

Dopo defecazione con acetato di piombo e precipitaziene dello eccesso di piombo con solfato di sodio, si procedette alla titolazione del glucosio col liquido di Fehling nei due palloncini.

La determinazione di glucosio sul palloncino non fermentato

servì per darci la quantità esatta di glucosio che si trovava nel palloncino fermentato quando si fece l'innesto. Così venivano eliminati gli errori in relazione alla eventuale impurità del glucosio, al suo contenuto in acqua e sovratutto alla caramellazione subìta nella sterilizzazione.

	Pallone non fermentato	Pallone fermentato
Glucosio impiegato per cc. 10 di liquido di Fehling	cc. 27,5	cc. 37
Quantità di glucosio	gr. 0,909	gr. 0,6757

Dunque i batteri avevano distrutto gr. 0,2333 di glucosio.

Rapporto dell'azoto con la quantità di nitrato impiegato.

Ponendo ora in rapporto la quantità di azoto trovato colla quantità di nitrato di potassa (gr. 0,6006) impiegata si hanno le seguenti cifre:

Azoto calcolato .	gr. 0,0830	pari a	cc. 66,39
Azoto trovato. .	„ 0,0770	„	„ 61,44.

Si è dunque avuta una perdita di 6 milligrammi d'azoto, ossia si è sviluppato il 5,42 % in meno dell'azoto calcolato. Evidentemente quest'azoto è servito alla formazione del protoplasma batterico, il che ha grande importanza biologica quando si ponga mente all'origine minerale di quest'azoto.

L'ossigeno contenuto nel CO_2
è uguale all'ossigeno liberato dal nitrato.

L'unica possibile equazione chimica che può rappresentarci la demolizione della molecola del nitrato è la seguente

$$2\,KNO_3 = K_2O + N_2 + O_5\,.$$

Infatti l'ossido di potassio resta nel liquido combinandosi suc-

cessivamente con acqua e con CO_2 e l'azoto si svolge allo stato elementare.

Ma l'ossigeno dove va? Nell'analisi del gas sviluppato non vi è traccia di ossigeno; eppure da gr. 0,6006 di KNO_3 secondo la equazione data, si sono liberati gr. 0,2378 di ossigeno.

Evidentemente quest'ossigeno allo stato nascente si è combinato al carbonio del glucusio formando CO_2. E i calcoli tornano. Nei cc. 151,95 di CO_2, che si sono raccolti, esistono gr. 0,2172 di ossigeno, ossia 20 milligrammi in meno delia quantità calcolata.

Anche quest'ossigeno trovato in meno sarà servito alla formazione del protoplasma batterico.

Ossigeno esistente nel nitrato e calcolato secondo la formola	0,2378
„ trovato nei cc. 151,95 di CO_2 raccolto . . .	0,2172
	0,0206

CO_2 calcolato dall'ossigeno del nitrato	gr. 0,3270 =	cc. 165
„ trovato.	„ 0,2936 =	„ 151,95

Calcolo dell'alcalinità desunta dal CO_2 combinato.

Secondo l'equazione $2 KNO_3 = K_2O + N_2 + O_5$ la quantità di KOH che si trova nei gr. 0,6006 di KNO_3 impiegato corrisponde a gr. 0,333 capace di trattenere gr. 0,2616 di CO_2 pari a cc. 132,5. Invece si sono trovati cc. 115,49 di CO_2 combinata.

Certamente una parte di bicarbonato con l'ebollizione nel vuoto si è decomposta.

Ora il fatto che con un acido si svolgono dal liquido cc. 115,49 di CO_2 dimostra che potassa si trova realmente nel liquido e che il glucosio non si è spezzato o almeno non si sono prodotti acidi a minor numero di atomi di carbonio.

Il carbonio contenuto nel CO_2
è uguale al carbonio contenuto nel glucosio distrutto.

La dimostrazione perentoria che la catena del glucosio non si

spezza, cioè che non si formano prodotti intermedî ma che tutta la molecola del glucosio si converte in $H_2O + CO_2$, è data dal fatto che dei gr. 0,909 di glucosio impiegato restano indecomposti (ossia non precipitabili con acetato di piombo, dosabili con liquido di Fehling) gr. 0,6757.

Solo gr. 0,2333 di glucosio impiegato sono scomparsi dal liquido, il rimanente del glucosio non è stato punto modificato.

Ora il peso del carbonio contenuto nei gr. 0,2333 di glucosio distrutto è uguale a gr. 0,0933 e il peso del carbonio contenuto nei cc. 151,95 di CO_2 raccolto è di gr. 0,0814.

Dunque eccetto 11 milligrammi di carbonio che certamente sono andati a formare il corpo dei batterî, tutto il carbonio del glucosio distrutto è stato ossidato dall'ossigeno del nitrato per formare l'anidride carbonica che si è raccolta.

L'ossigeno che si viene liberando dalla molecola del nitrato non agisce egualmente in tutte le molecole del glucosio della soluzione ossidandone gradualmente e spezzandone la catena, ma le ossida completamente ad una ad una, sicchè per ogni 24 molecole di nitrato si ritrova inalterato il glucosio eccedente [1].

Da queste considerazioni emerge la seguente equazione:

$$5\,C_6H_{12}O_6 + 24\,KNO_3 = 24\,KHCO_3 + 6\,CO_2 + 18\,H_2O + 12\,N_2.$$

L'analisi dei prodotti della fermentazione coincide colle quantità coleolate secondo questa equazione.

Le differenze sono tutte in meno e sono di milligr. 6 per l'azoto, milligr. 20 per l'ossigeno e milligr. 11 per il carbonio [2].

[1] Un'ossidazione così completa del carbonio ascanto ad una riduzione così intensa dei nitrati è del più alto interesse chimico-biologico e crediamo utile far notare la speciale fermentazione, che il glucosio subisce coi batteri denitrificatori e a cui proponiamo il nome di " fermentazione carbonica ".

[2] Una relazione fra la quantità di sostanza organica distrutta e il nitrato consumato era già stata intraveduta dal Deherain (Ann. agronomiques, t. XXXIII, 4) il quale trova che la riduzione dei nitrati è incompleta quando la quantità dell'amido è notevolmente inferiore a quella del nitrato (mgr. 200 di amido per mgr. 500 di nitrato) e che solo si può ottenere la distruzione completa del nitrato aggiungendo altri mgr. 200 di amido.

L'analisi del gas data dal Deherain ci ha permesso di controllare la nostra, e i suoi dati coincidono abbastanza con i nostri, quando oltre all'anidride carbonica raccolta di-

Poichè il notevole intorbidamento della soluzione, come risultò dall'esame microscopico, è dovuto all'aumento dei microrganismi, è da ritenersi che queste piccole quantità di carbonio, ossigeno ed Azoto, non riscontrate con l'analisi siano state utilizzate per la moltiplicazione dei batteri e per i prodotti del loro ricambio materiale.

Esperienza di controllo.

Nella esperienza sopra riferita i nitrati sono scomparsi intieramente, sicchè la difenilammina e la brucina non davano più reazione, mentre il glucosio rimaneva in gran parte inalterato.

Abbiamo voluto, per controllo, studiare il caso di una soluzione in cui la quantità di nitrato fosse di fronte al glucosio in proporzioni maggiori di quelle calcolate secondo la formola in modo da realizzare il caso inverso, cioè la distruzione completa del glucosio e la permanenza del nitrato.

In questa esperienza per far fronte all'eventualità di un'analisi più minuta abbiamo adoperato un pallone della capacità di cinque litri con la seguente soluzione:

Glucosio	gr.	3,00
Nitrato potassico. .	„	9,00
Na Cl	„	2,00
$Na_3 PhO_4$	„	0,30
Acqua	„	2500,00

Il metodo batteriologico seguito fu identico a quello precedente. Dal lato analitico dovemmo rinunziare all'idea di raccogliere tutto il gas, in vista della enome quantità prodottasi. Ciò non ostante si analizzarono due saggi del gas sviluppato, che in media dettero

rettamente e quella che il Deberain libera dai bicarbonati con l'ebollizione si calcoli anche quella che rimane nel liquido sotto forma di carbonato.

Anche J. Jensen, in un lavoro da noi ricevuto quando già questa Memoria era stata consegnata per la stampa (Central Blatt. f. Bacht II Abt III 97), trova con una esperienza analoga a quella di Deberain un nesso fra la sostanza organica distrutta ed il nitrato consumato, ma non ci è stato possibile controllare le sue cifre dal punto di vista della nostra equazione chimica, perchè egli dice di impiegare soluzioni al 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e all'1 % di zuccaro, ma non precisa il numero dei centimetri cubici impiegati.

la percentuale di anitride carbonica ed azoto, trovate nella prima esperienza.

Invece di raccogliere il CO_2 combinato alla KOH si preferì determinare direttamente questa per mezzo dell'HCl decinormale. A quest'uopo il liquido del pallone fu portato esattamente al volume di tre litri. 100 cc. di questa soluzione richiese cc.: 21,3 di HCl $\frac{N}{10}$ per l'esatta saturazione del liquido all'ebollizione. Ciò dimostra nel liquido la presenza di gr. 3,578 di KOH. Poichè il liquido dava intensa colorazione con la difenilammina, procedemmo alla determinazione quantitativa del nitrato rimasto inalterato nella soluzione, col metodo di Schultze e Tiemann modificato da Piccini [1] per la determinazione dell'acido nitroso in presenza di acido nitrico.

La sola aggiunta di cloruro ferroso neutro non diede che poche bolle di gas, indizio di minime tracce di nitriti; con l'aggiunta di HCl però si ebbero cc. 19,5 alla temperatura di 22° ed alla pressione di 751 mm. che ridotti col solito metodo equivalgono a cc. 17,30 di NO.

Col calcolo si stabilisce cho la quantità di nitrato residuo è di gr. 2,346. Dunque sono stati consumati dai batteri gr. 6,654 di nitrato che corrispondono a gr. 3,680 di KOH.

KOH calcolata dalla quantità di nitrato consumato	gr.	3,680
KOH trovata (acidimetricamente).	„	3,578

Avendo trovato nel liqnido una grande quantità di nitrato, benchè avessimo intrapreso l'analisi del pallone, solo parecchi giorni dopo ch'era cessato lo sviluppo delle bollicine gassose, cioè quando tutto faceva credere che la denitrificazione fosse compiuta, si fece la prova del glucosio con il liquido Fehling, che fu del tutto negativa.

Ciò ci ha dimostrato esaurientemente che la denitrificazione non ha più luogo quando tutto il glucosio è bruciato.

Analogamente nella prima esperienza risultò che il glucosio rimaneva indecomposto quando il nitrato era stato consumato.

(1) Gazzetta chim. ital.

L'ossigeno del nitrato si porta dunque nel carbonio del glucosio e quando uno dei due poli fra cui si compie lo scambio dell'ossigeno viene a mancare, la reazione si arresta.

Il processo chimico della riduzione dei nitrati.

Il Deherain nelle sua Memoria sulla riduzione dei nitrati trova che nel liquido in fermentazione si forma acido nitroso, che in un liquido contenente nitrito invece di nitrato la fermentazione si produce egualmente, e inoltre trova fra i prodotti gassosi una quantità rilevante di ossidulo di azoto ($^1/_5$ dell'azoto svolto).

In base a questi dati a noi parve razionale ammettere che la riduzione avvenisse per gradi, cieè che dal nitrato si passasse al nitrito, e che da questo pure per sottrazione di un atomo di ossigeno ad iponitrito, che per la sua instabilità si scindeva in K_2O e N_2O, e in parte si scindeva in azoto ossigeno e potassa.

Non potevamo spiegarci diversamente la presenza dell' N_2O nel gas.

Sotto questo punto di vista furono fatte le seguenti esperienze:

1° *Ricerca di nitriti nel liquido in fermentazione.* — La salda d'amido iodurata dà costantemente una bella reazione dei nitriti, similmente l' acido solforico ed il cloruro di cobalto con cianuro potassico. Però col metodo di Piccini [1] la determinazione quantitativa dell'acido nitroso fatta quattro volte in condizioni diverse non indicò che tracce di nitrito.

2° *Sviluppo in sostrati contenenti nitrito invece di nitrato.* — Avendo nelle prime esperienze adoperato nitrito impuro si ebbe sviluppo e formazione di schiuma. Però avendo ricercato col metodo qualitativo di Piccini della soluzione solforica d'urea, zingo e salda d'amido iodurata se i nitriti contenessero nitrati, si potè constatare la loro presenza.

Con nitriti puri (preparati da noi) non abbiamo avute sviluppo.

3° *Sviluppo in sostrato contenenti iponitrito.* — Abbiamo ottenuto l'iponitrito di sodio cristallizzato col seguente metodo:

Gr. 100 di nitrito di sodio con gr. 30 di soda furono sciolti in cc. 500 di acqua. In questa soluzione, tenuta in miscuglio frigo-

[1] Piccini, Gazz. chim. ital.

rifero, furono versati a poco a poco due chili di amalgama liquida di sodio al 2 %. Cessato lo sviluppo gassoso, si decantò il liquido dal mercurio metallico e si aggiunse ossido di mercurio sino a che questo si depositava inalterate; cioè sino a decomposizione completa dell'idrossillammina formatasi come prodotto secondario.

Il liquido filtrato alla pompa venue esattamente saturato con acido acetico e precipitato con nitrato d'argento.

Si ottenne in tal modo un abbondante precipitato giallo d'iponitrito d'argento, che venne filtrato e lavato esattamente.

Questo precipitato ancora umido viene mescolato con cloruro di sodio in eccesso, ed in tal modo dopo filtrazione si ottiene una soluzione d'iponitrito di sodio esente di cloruro. Questa soluzione trattata con alcool assoluto lascia deporre al fondo della bevuta un olio pesante che viene separato dal liquide sovrastante, che diluito con poca acqua e messo nel vuoto, lascia depositare delle lamine cristalline d'iponitrito sodico.

Disgraziatamente questo sale in soluzione acquosa si decompone in poche ore ed è inoltre decomposto dal glucosio, e quindi per vedere se veniva almeno in parte ridotto in azoto dal *B. denitrificans* V, si è dovuto ricorrere al seguente artificio.

Ad un palloncino contenente una cultura in pieno sviluppo su asparagina e fosfato, è stato posto un tappo a due fori attraversati, uno da un tubo di vetro portante un tubo di gomma con una pinza, e l'altro da un tubetto chiuso all'estremità nel quale veniva posto l'iponitrito solido, protetto da uno stratarello di ovatta. Fatto il vuoto alla pompa e capovolto il palloncino in un bagno di acqua, la soluzione completa dell'iponitrito solido avvenne, come si era preveduto, lentissimamente in 5-6 giorni. In queste condizioni i batterî avevano campo d'esplicare la loro azione riduttrice prima che l'iponitrito avesse potuto decomporsi spontaneamente in ossidulo di azoto ed idrato sodico.

Estratto il gas e agitato in una pipetta Hempel a potassa, non si ebbe diminuzione di volume, però venne completamente assorbito dall'acqua bollita.

Il gas era dunque tutto ossidulo di azoto e nessuna riduzione dell'iponitrito era avvenuta per opera di batterî.

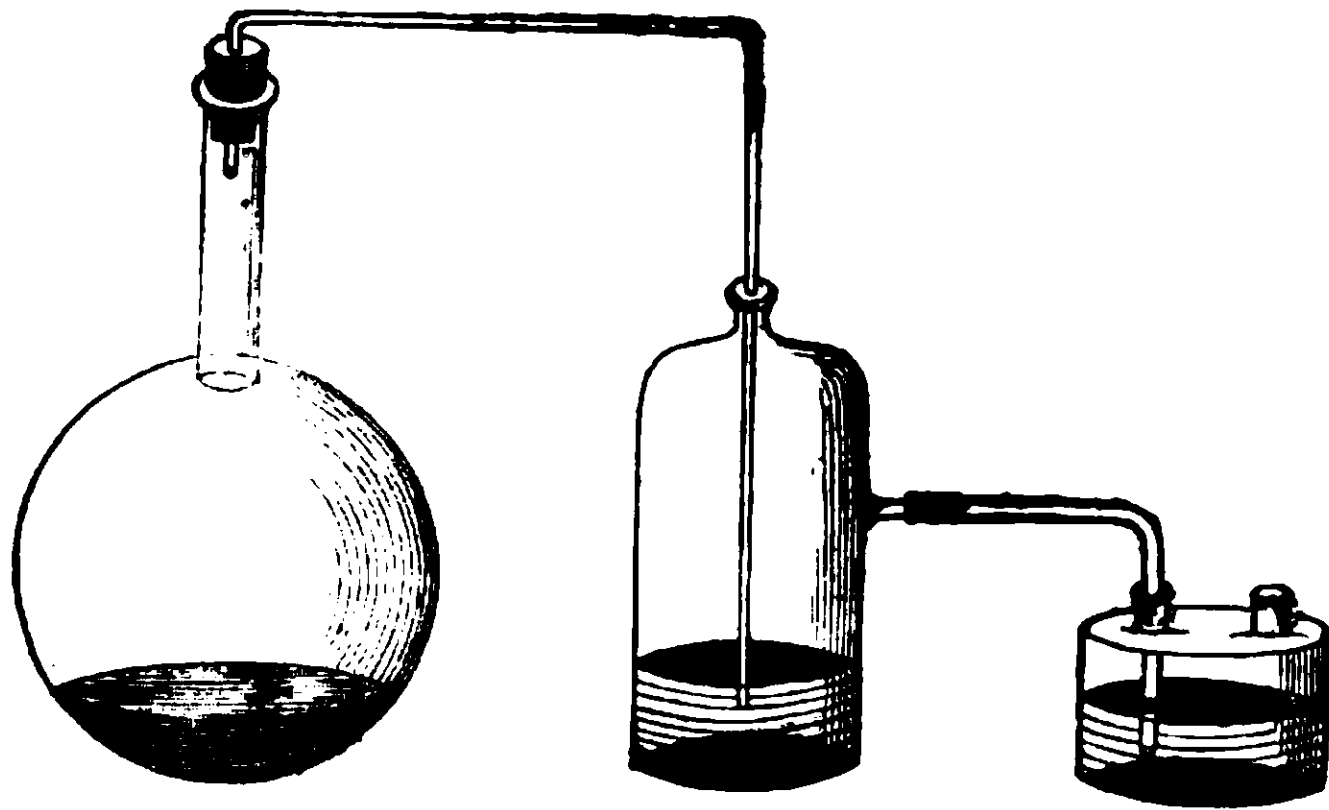
4° *Ricerca dell'iponitrito nelle soluzioni in fermentazione.* — Il tentativo di ricercare col nitrato d'argento l'iponitrito in soluzioni esenti di cloruro e fosfato fu negativo.

5° *Sviluppo in ambiente di* N_2O. — In un palloncino con una soluzione di glucosio, cloruro e fosfato innestato col *B. denitrificans* V, fu fatto gorgogliare ossidulo di azoto per parecchie ore fino a saturare la soluzione e scacciarne tutta l'aria. L'apparecchio ben chiuso fu lasciato a sò per parecchi giorni, però non si ebbe sviluppo.

L'N_2O dunque non viene ridotto ad azoto.

6° *Mancanza di* N_2O *nel gas sviluppato dalla fermentazione.* — Numerose prove fatte per stabilire se nel gas di fermentazione esistesse l'N_2O, come afferma il Deherain, riuscirono negative in modo assoluto.

Nessun composto ossigenato dell'azoto esiste nel gas, sviluppato per il *B. denitrificans* V.

Per ispiegare lo sviluppo dell' azoto gas dai nitrati era stato accennato un altro meccanismo, cioè che i batteri denitrificatori ridurrebbero i nitrati parte in nitrito e parte in ammoniaca; dall'unione di questi due prodotti intermedî, si formerebbe nitrito di ammonio che per perdita di acqua darebbe azoto libero.

Probabilmente questo meccanismo avviene in natura. Numerosi batterî hanno il potere di ridurre i nitrati in nitriti; alcuni, come il *B. myeoides*, spingono la riduzione da nitrato ad ammoniaca. La simbiosi di queste due specie batteriche dà certamente origine a nitrito d'ammonio da cui per altra azione batterica di disidratazione può svilupparsi azoto. Ma per una specie sola di microorganismi è improbabile la coesistenza di funzioni biochimiche così di-

sparate. Ad ogni modo anche questa ipotesi è stata sottoposta alla prova dei fatti per il *B. denitrificans* V.

L'esperienza è stata così condotta: In un palloncino di glucosio e $(NH_4)NO_2$ e sali minerali, innestato col *B. denitrificans* V si è fatto il vuoto alla pompa.

La soluzione di $(NH_4)NO_2$ impiegato era esente di nitrato ed il suo titolo fu esattamente determinato col permanganato. Si sapeva quindi la quantità totale di azoto contenuta nel nitrito d'ammonio impiegato e quest'azoto, per confermare il meccanismo proposto, si avrebbe dovuto sviluppare allo stato di gas. Nel caso contrario si doveva sviluppare solo la metà dell'azoto totale, ossia l'azoto nitroso, mentre l'NH_3 sarebbe rimasta in soluzione. Invece in questo palloncino non vi fu intorbidamento; nessun gas si sviluppò. Altri tre palloncini montati per lo stesso scopo dettero risultati negativi.

L'assenza dell'NH_3 nei prodotti della fermentazione fu dimostrata nella maniera seguente.

S'incominciò col fondere il nitrato di potassio perchè nonostante ripetute cristallizzazioni presentava sempre tracce di ammoniaca con il liquido di Nessler.

Una soluzione di gr. 2,50 di nitrato fuso, glucosio e sali, dopo sterilizzazione fu innestato col *B. denitrificans* V. La soluzione era in un palloncino chiuso da un tappo di gomma attraversato da un tubo di vetro che entrando a smeriglio in una boccetta di lavaggio pescava in cc. 3 di $H_2SO_4 \frac{N}{10}$. Per proteggere poi il titolo di questa soluzione, la boccetta era connessa con un'altra boccia con H_2SO_4.

Dopo due giorni, quando il liquido era già intorbidato e si notarono delle bolle di gas, si rititolarono i cc. 3 di $H_2SO \frac{N}{10}$ contenuti nella boccetta di lavaggio con KOH $\frac{N}{10}$ e si ricercò l'NH_3 nel liquido in fermentazione col metodo di Schloesing. Tutte e due queste prove esclusero la presenza di traccie di ammoniaca tanto nel gas prodotto che nel liquido in via di fermentazione.

Si scelse per l'esperienza il momento iniziale della denitrificazione come quello in cui dovevano abbondare i prodotti intermedi della denitrificazione.

Ad escludere poi in via sperimentale l'idea che il batterio in esame potesse dall'NH_3 formare azoto gas, abbiamo sostituito nel solito mezzo di cultura (glucosio, cloruro, fosfato e nitrato) il $(NH_4)NO_3$ al KNO_3.

Come nella scissione della molecola del KNO_3 si ritrova nel liquido fermentato tutta la KOH corrispondente al nitrato, così adoperando $(NH_4)NO_3$ tutta l'NH_3 si dovrebbe trovare nel liquido. Ora se i batterî fossero in grado di sviluppare azoto dall'NH_3, si doveva trovare in soluzione una quantità di NH_3 minore di quella contenuta nel $(NH_3)NO_3$ impiegato; chè se poi d' altra parte l'NH_3 trovata fosse stata superiore a quella calcolata, si verrebbe a dimostrare la proprietà del nostro batterio di ridurre il radicale NO_3 in NH_3.

Si fecero adunque tre palloncini contenenti quantità aliquote del mezzo di cultura sopradetto. Uno fu innestato e gli altri due lasciati come controllo.

Dopo alcuni giorni si fecero in tutti e tre i palloncini determinazioni di NH_3 col metodo di Sehloesing e fu trovata in tutti e tre la stessa quantità di NH_3 che vi si era messa sotto forma di $(NH_4)NO_3$.

Pur non escludendo adunque che simbiosi batteriche possano compiere il fenomeno della denitrificazione con la formazione di $(NH_4)NO_2$, ed ammettendo anzi che la notevole quantità di N_2O trovata dal Deherain nel gas sviluppato dalle sue culture sia un forte appoggio all'ipotesi da noi messa avanti, per cui alcune specie di denitrificatori ridurrebbero i nitrati ad azoto libero gradualmente trasformandoli cioè prima in nitriti e poi in iponitriti di cui l' N_2O sarebbe l' indice, dobbiamo però dichiarare che queste due ipotesi non possono essere applicate al processo della riduzione dei nitrati operata dal *B. denitrificans* V.

Le cause della denitrificazione.

Su questo argomento le nostre ricerche sono state precedute da importanti lavori di Deherain e Burri e Stutzer. Secondo i detti autori la causa di questa fermentazione è da ricercarsi nel bisogno di ossigeno, che spingerebbe i denitrificatori a ridurre i nitrati.

Fin dal 1882 il Deherain ([1]) credendo tutti i denitrificatori anerobi, pose per condizione necessaria della denitrificazione l'assoluta assenza dell'ossigeno atmosferico. In seguito quando si assodò che la denitrificazione si può compiere senza prendere alcuna precauzione per escludere l'aria, si prese in considerazione l'influenza che questa poteva avere sull'andamento del fenomeno.

Burri e Stutzer trovarono che l'energia di fermentazione per il *B. denitrificans* II (anaerobio facoltativo) era arrestata da un copioso passaggio di aria, mentre ciò non avveniva per il *B. denitrificans* I (aerobio obligatorio) in simbiosi col *B. Coli.*

In seguito Stutzer e Maul ([2]) dimostrarono anche per questi due ultimi batterî in simbiosi il medesimo arresto della fermentazione per il passaggio di una corrente d'aria.

Ai medesimi risultati giunge il Deheraiu nel suo ultimo lavoro facendo passare 70-80 litri d'aria al giorno in un palloncino di cc. 200; nessun arresto otteneva per il passaggio di 7-8 litri.

Nel dubbio che il troppo copioso passaggio d'aria potesse arrestare la denitrificazione disturbando meccanicamente i batterî, abbiamo istituita un'esperienza nella quale adoperavamo ossigeno invece di aria, e per cui ci è stato dato paragonare l'influenza dell'ossigeno con l'influenza del vuoto e con quella dell'aria atmosferica nelle condizioni ordinarie.

Si è fatta una soluzione madre di glucosio, nitrato e sali di cui si sono prese porzioni aliquote per palloncini di cc. 500, ognuno dei quali conteneva gr. 0,75 di KNO_3.

In un palloncino si è fatto il vuoto e l'innesto col solito metodo; un altro si è lasciato fermentare col solito tappo di ovatta all'aria ed il terzo si è unito ad un gassometro di ossigeno che prima di gorgogliare nella cultura veniva filtrato in una colonna piena di ovatta. La quantità d'ossigeno che si fece passare nel palloncino fu di circa 10 litri al giorno.

La sterilizzazione e l'innesto fu fatto contemporaneamente in tutti e tre i palloncini l'11 di agosto 1897.

La mattina del 13 incominciò ad intorbidarsi il pallone (coll'ossigeno).

([1]) Deherain et Maquenne, Ann. agr., t. IX, p. 5.
([2]) Stutzer et Maul, Centr. Blatt, t. II, Bd. 15.

La mattina del 14 notevolistime intorbidamento nel pallone (ossigeno); discreto nel pallone (aria); scarsissimo nel pallone (vuoto).

La mattina del 16 massimo intorbidamento ma senza schiuma nel pallone (ossigeno): discreto intorbidamento e discreta schiuma nel pallone (aria); intorbidamento minore ma moltissima schiuma nel pallone (vuoto).

Il 17 sterilizziamo, portiamo a cc. 500 il volume di ogni palloncino e su cc. 50 facciamo la determinazione di nitrati e nitriti col metodo di Sculte e Tiemann modificato da Piccini.

In tutti furono riscontrate appena tracce di nitriti.

Ecco i risultati dell'esperienza:

		Intorbidamento	NO trovato in cc. 50	KNO_3 consumato
Pallone	ossigeno	massimo	cc. 6,8	gr. 0,4426
„	aria	dicroto	„ 9,5	„ 0,3205
„	vuoto	scarso	„ 0,8	„ 0,7139

Se nel vuoto quindi si ebbe la denitrificazione quasi completa, in corrente di ossigeno si ebbe il massimo intorbidamento.

È ben difficile leggere in questa esperienza e bisognerebbe forse scindere l'attività vegetativa dall'attività fermentativa. La prima viene immensamente favorita dall'ossigeno, la seconda dal vuoto dove i lavoratori sono in numero minore, ma viceversa più attivi. Infatti la rapidità dello sviluppo e l'intensità dell'intorbidamento ossia della moltiplicazione batterica è perfettamente in ragione diretta con la quantità di ossigeno con cui i batteri sono in contatto.

Non così nette vanno le cose per l'azione fermentativa. Questa è massima nel vuoto, ma è maggiore nell'ossigeno che nell'aria, per cui non si può analogamente stabilire la legge che l'energia di fermentazione sia in ragione inversa dell'ossigeno.

Probabilmente la maggiore quantità di nitrato consumata nel pallone (ossigeno) di fronte a quello (aria) va spiegato col numero straordinariamente più grande di batteri, i quali benchè isolatamente più pigri, vincono collettivamente con la forza del numero, gli effetti ottenuti dai batteri che vivono all'aria libera nelle condizioni ordinarie.

A questo punto l'analisi del fenomeno e delle sue cause s'arresta, e bisognerebbe aprire nuove vie e nuovi orizzonti alla ricerca

sperimentale, per proseguire in un oampo dove il problema della vita si circonda delle maggiori sue tenebre·

Studi sui principii aromatici dell'essenza di sedano; memoria di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(Giunta il 20 giugno 1898).

L'essenza di sedano (Apium graveolens L.) è costituita in gran parte da limonene ([1]) che contiene disciolte piccole quantità di principii aromatici i quali impartiscono a tutta la massa l'odore caratteristico; le parti meno volatili dell'olio di sedano contengono una maggior quantità di sostanza odorosa, epperciò noi abbiamo eseguito i nostri studi appunto su quelle, estendendoli poi anche alle materie che rimangono come residuo nella distillazione industriale dell'essenza.

Il materiale primo ci fu foruito con cortese interessamento dalla ditta Schımmel e C° di Lipsia; noi abbiamo trovato, esaminandolo, che esso contiene gli stessi principii, sia che provenga dal residuo della distillazione dei semi di sedano, ovvero dalla rettificazione dell'olio essenziale; le due qualità di materiale greggio differiscono solo per le proporzioni relative dei componenti e pel fatto che nel residuo della distillazione dei semi si trova anche una notevole quantità di detriti vegetali.

I principii che noi abbiamo estratto dai materiali ora menzionati sono i seguenti:

1° Un corpo di natura terpenica, probabilmente della formola $C_{15}H_{24}$.

2° Acido palmitico e fenoli di cui uno della formola $C_{16}H_{20}O_3$.

3° Un'anidride lattonica della formola $C_{12}H_{18}O_2$.

4° Un acido della formola $C_{18}H_{18}O_3$.

Certamente non si può asserire che tutte queste sostanze si trovino tali e quali anche nella pianta; è certo però che il lattone $C_{12}H_{18}O_2$ vi si trova in istato di libertà, giacchè ad esso si devé

([1]) Fr. Heusler: "Die Terpene", 1896, pag. 178.

principalmente l' odore aromatico del sedano; l' acido $C_{12}H_{12}O_3$ non deve invece esistere come tale nella pianta, perchè non può esserne estratto per mezzo dei carbonati alcalini; esso non assume evidentemente la forma di acido libero, che dopo l' azione energica della potassa caustica.

L' acido palmitico e i fenoli sono contenuti nell'olio in quantità assai meno considerevoli che l' acido e il lattone; essi non superano certamente il 2 per cento della massa totale.

Le sostanze di natura terpenica si trovano in quantità maggiore nella parte meno volatile dell' essenza, che nel residuo di distillazione dei semi.

I principii più interessanti dell' essenza di sedano sono:

1° L' anidride lattonica $C_{12}H_{18}O_2$, alla quale noi abbiamo dato il nome di sedanolide; essa deriva da un ossiacido abbastanza instabile della formola $C_{12}H_{18}O_3$ che abbiamo chiamato acido sedanolico.

2° L' acido $C_{12}H_{20}O_3$, che è di natura chetonica; ad indicare questa sua proprietà gli abbiamo dato il nome di acido sedanonico.

I due acidi ora menzionati si ottengono facendo bollire con potassa al 25 per cento l' olio di sedano convenientemente rettificato e liberato con opportuni trattamenti dall' acido palmitico e dai fenoli. La descrizione particolareggiata di queste operazioni trovasi nella parte sperimentale di questa memoria.

Il liquido alcalino che si ottiene bollendo l' essenza di sedano con potassa, cede per acidificazione con un acido minerale, gli acidi sedanolico e sedanonico. Se però si eseguisce questa operazione senza speciali cure, l' acido sedanolico si trasforma tosto in sedanolide, che non essendo solubile nei carbonati alcalini può esser separata per mezzo di questi dall' acido sedanonico che rimane sempre inalterato.

Volendo ottenere l' acido sedanolico occorre operare con cautele speciali; si deve neutralizzare il liquido alcalino risultante dalla saponificazione della sedanolide, con gran cura, evitando ogni elevamento di temperatura; non si può conservare lungo tempo allo stato libero, giacchè anche a temperatura ordinaria si trasforma in sedanolide, perdendo una molecola d' acqua.

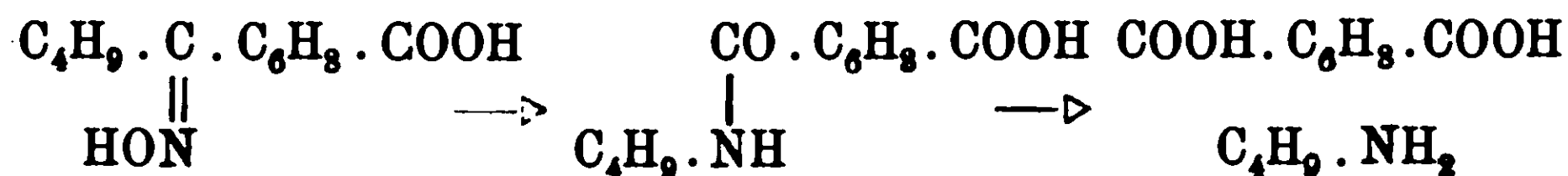
Costituzione dell' acido sedanonico.

L' acido sedanonico dà facilmente un' ossima, che ha grandissima importanza per l' ulteriore studio deli' acido; essa infatti si trasforma per lieve riscaldamento con acido solforico in un composto isomero di natura amidica, comportandosi così secondo la regola scoperta già da molto tempo dal Bechmann.

Il prodotto amidico, scaldato con acido solforico diluito a 120°, si scinde facilmente in butilammina normale e in un acido bibasico della formola $C_8H_{10}O_4$. In base a questi fatti si può assegnare all' acido sedanonico la formola:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . C_0H_8 . COOH ;$$

per mezzo di questa si comprende bene il comportamento dell' ossima:

$$\begin{array}{l} C_4H_9 . C . C_6H_8 . COOH \\ \quad\;\; \| \\ \;\; HON \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \qquad\quad CO . C_6H_8 . COOH \\ \qquad\quad\; | \\ C_4H_9 . NH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COOH . C_6H_8 . COOH \\ \\ \quad C_4H_9 . NH_2 \end{array}$$

Rimane ora da chiarirsi la costituzione dell'acido bibasico $C_8H_{10}O_4$.

L' ipotesi più semplice che si può fare in proposito, consiste nell' ammettere che il nostro acido sia un derivato non saturo corrispondente dell' acido suberico:

$$COOH . CH_8 . CH_8 . CH_2 . CH_8 . CH_8 . CH_2 . COOH.$$

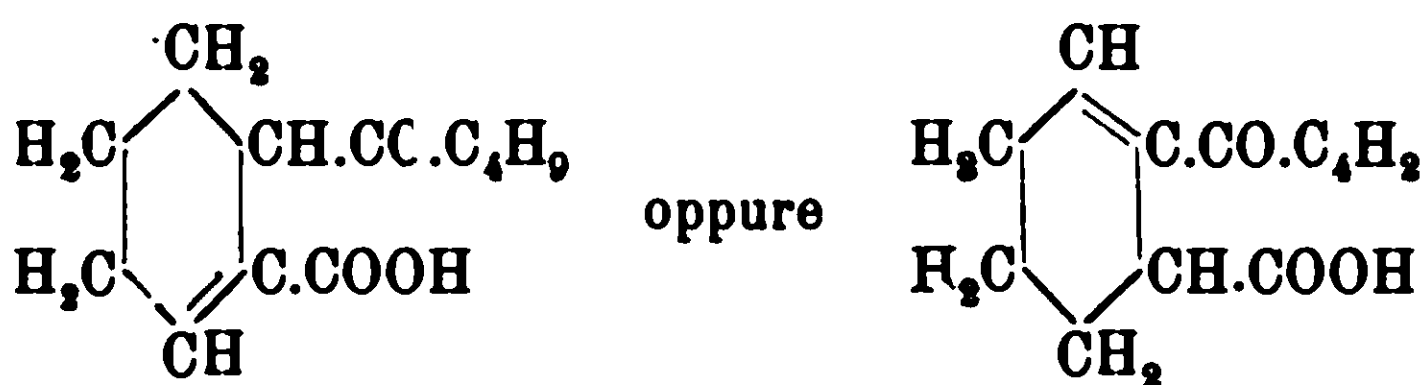
Avendo però tentato di trasformarlo nel suddetto acido suberico per idrogenazione con amalgama di sodio, non ottenemmo alcun risultato; anzi il nostro acido si mostrò assai resistente a tal genere di reazione; dovemmo quindi ricorrere a mezzi più energici; la soluzione acetica di acido jodidrico, saturata a 0°, operò la riduzione desiderata, mediante riscaldamento a 150°; si ebbe così un corpo vischioso contenente jodio, che trattato con amalgama di sodio, si convertì in un acido fondente a 221°, della formola:

$$C_8H_{18}O_4 = COOH . C_6H_{10} . COOH.$$

Questo corpo è completamente stabile al permanganato; non contiene quindi nessun doppio legame; il gruppo C_6H_{10} non può avere per conseguenza altra struttura che quella ciclica; infatti l'acido $C_8H_{12}O_4$ si dimostrò identico per proprietà chimiche e fisiche, come pure per l'abito cristallino all'acido esaidroftalico scoperto dall'illustre chimico tedesco A. v. Baeyer.

L'acido derivante dalla scissione dell'ossima deve quindi essere un acido tetraidroftalico; noi abbiamo infatti trovato che il suo prodotto di addizione col bromo e la sua anidride fondente a 78°, corrispondono a quelli ottenuti dal Baeyer, dall'acido Δ^2-tetraidroftalico: l'acido stesso derivante dall'ossima, per cui noi avevamo trovato il punto di fusione 207°, fonde a 217° come è stato trovato dal Baeyer, quando venga riscaldato rapidamente secondo le prescrizioni di questo autore.

Con ciò resta provato che l'acido sedanonico contiene un nucleo cicloesenico e quando si ammetta che nelle reazioni il doppio legame non abbia subìto spostamenti, si può ritenere che gli spetti una delle formole seguenti:

```
        CH2                                  CH
      /    \                               /   \\
H2C          CH.CC.C4H9             H2C          C.CO.C4H2
 |           |            oppure     |           |
H2C          C.COOH                 H2C          CH.COOH
      \    //                              \   /
        CH                                   CH2
```

A queste formole si può obbiettare che, quantunque la costituzione del prodotto di scissione dell'ossima sia stabilita con certezza, pure è possibile che il nucleo cicloesenico non preesista nell'acido chetonico, ma si formi nella trasformazione dell'ossima coll'acido solforico; infatti esistono nella letteratura chimica esempi di trasformazioni di composti non saturi a catena aperta in derivati del ciclo-esano, per azione dell'acido solforico (¹). Questa ipotesi però è da escludersi completamente, giacchè noi abbiamo trovato che l'acido sedanonico non è cangiato dall'acido solforico diluito neppure per riscaldamento in tubo chiuso, mentre è notorio che questo reagente produce con facilità la condensazione dei

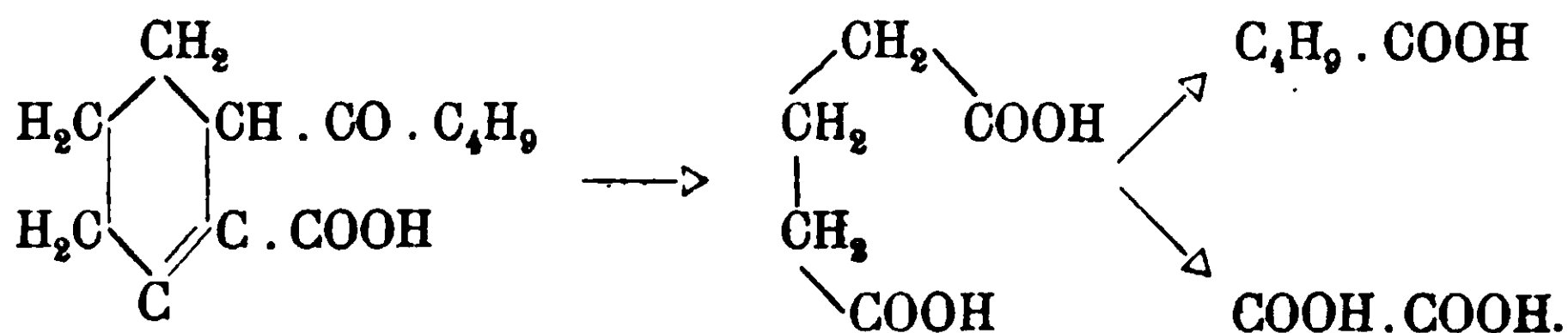
(¹) F. Tiemann: Berl. Ber. 26, pag. 2725.

composti non saturi in sostanze a catena chiusa. Inoltre l' acido sedanonico si trasforma per riduzione con alcool e sodio in un ossiacido contenente soli quattro atomi di idrogeno di più:

$$C_{12}H_{22}O_3 = C_{11}H_{20}(OH)COOH,$$

completamente saturo, perchè stabile al permanganato. Ora, quando non si voglia fare l'ipotesi inverosimile che anche in questo caso sia avvenuta una condensazione con chiusura ciclica, si deve ammettere che l' acido sedanonico contiene un solo legame doppio e per conseguenza un nucleo cicloesenico.

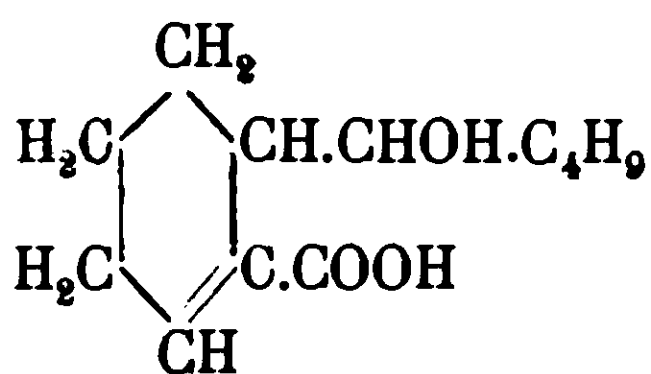
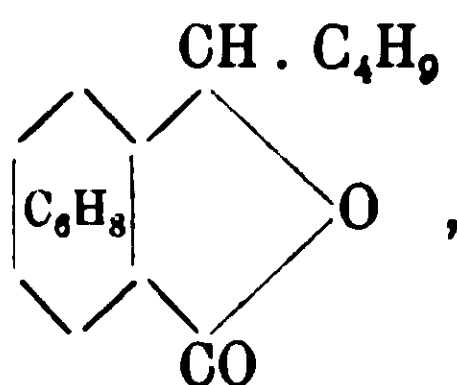
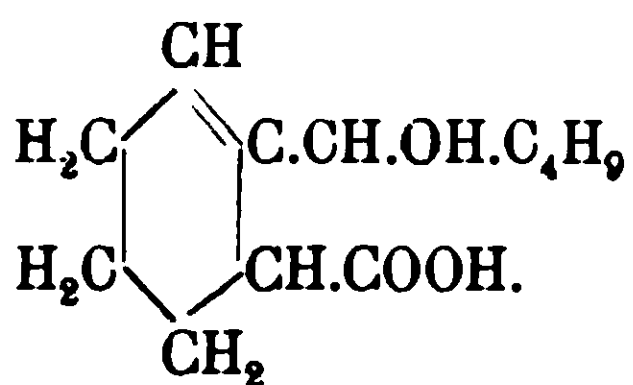
L' ossidazione con permanganato potassico determina la posizione del doppio legame esistente nell' acido sedanonico; operando a freddo con una soluzione al 2 per cento, sull' acido sciolto in carbonato sodico si ottengono in quantità equimolecolari i seguenti prodotti: acido valerianico normale, acido glutarico normale, acido ossalico. Questa scissione si può spiegare con ambedue le formolo espcste, ma parla in favore segnatamente della prima:

```
       CH2                        ,CH2\            C4H9 . COOH
      /   \                      /     \         ↗
H2C/       \CH . CO . C4H9     CH2     COOH   /
   |        |           ——>    |
H2C\       //C . COOH          CH2            \
     \   //                      \              ↘
       C                          \COOH          COOH.COOH.
```

L' acido sedanonico dovrebbe quindi chiamarsi: orto-valoril-Δ^2-tetraidro benzoico. La formazione dell' acido valerianico normale prova inoltre che la catena butilica contenuta nell' acido sedanonico è pure normale; resta poi confermato così che la butilamina formantesi nella scissione della sedanonossima è a catena semplice rettilinea.

Costituzione dell' acido sedanolico.

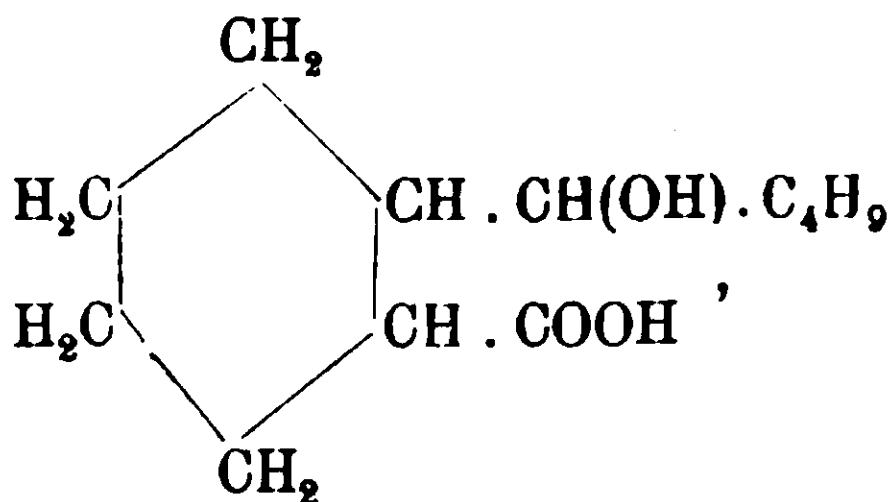
Il confronto delle composizioni dell' acido sedanonico e del sedanolico conduce naturalmente a supporre che essi stieno tra loro nei rapporti di un acido chetonico al corrispondente ossiacido; noi abbiamo quindi fin dapprincipio attribuito questa formola all'acido sedanolico ed alla sedanolide.

```
       CH2                                          CH
H2C /    \ CH.CHOH.C4H9                      H2C /   \\ C.CH.OH.C4H9
   |       |                      oppure        |      |
H2C \    // C.COOH                           H2C \    / CH.COOH.
       CH                                          CH2
```

```
          CH . C4H9
    / \ /    \
   |C6H8|      > O  ,
    \ / \    /
          CO
```

cosicchè quest'ultima sarebbe una butilftalide tetraidrogenata. Però la resistenza dell'acido sedanonico alla riduzione con amalgama di sodio e il fatto che per trattamento con questo reagente alla temperatura dell'ebollizione non si ottiene che un prodotto isomero dell'acido sedanolico, oleoso, ma non identico ad esso, sembravano toglier forza a questa ipotesi; risultati assai migliori si ebbero seguendo la via inversa, consistente nel ridurre l'acido sedanolico a un derivato noto dell'acido sedanonico. Questo scopo fu raggiunto trattando l'ossiacido con alcool e sodio; si ottiene così il corrispondente acido alcoolico saturo

$$C_{12}H_{22}O_3$$

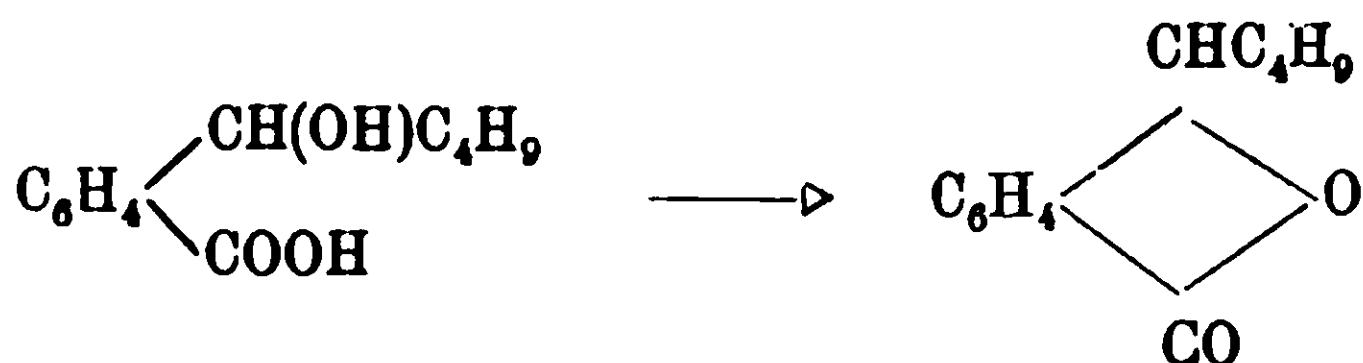
già menzionato, cui spetta evidentemente la formola di costituzione seguente:

```
          CH2
        /     \
H2C |           | CH . CH(OH) . C4H9
H2C |           | CH . COOH ,
        \     /
          CH2
```

e il nome di acido o-ossiamilesaidro-benzoico; questo corpo, che cristallizza, in una massa voluminossima di aghi incolori, è notevolmente più stabile dell'acido sedanolico; tuttavia per lunga ebollizione con acqua, per riscaldamento al disopra del suo punto di

fusione e ancor meglio per trattamento con cloruro di acetile, può esser trasformato nella anidride corrispondente, che è un corpo oleoso il quale possiede in modo spiccato, al pari della sedanolide, l'odore di sedano, che si avverte assai bene specialmente quando è molto diluito.

Resta così dimostrato in modo chiaro il nesso esistente tra acido sedanolico e sedanonico. Rimaneva ora da stabilire la posizione del doppio legame nel primo di questi due composti. Lo sottoponemmo perciò all'ossidazione con permanganato al due per cento, a freddo. Due differenti processi si svolgono contemporaneamente in questa operazione; il primo, di natura assai delicata, consiste nella semplice ossidazione dei quattro atomi di idrogeno addizionali e nella trasformazione dell'acido sedanolico nell'acido aromatico corrispondente; questa è la reazione principale; in seconda linea viene un altro processo più energico che altro non è che l'ossidazione e la scissione dell'acido sedanolico ad acido grasso.

All'acido aromatico derivante dal sedanolico per ossidazione spetta il nome di o-ossiamilbenzoico ossia 2^1-pentilolfenmetiloico; esso non differisce che poco dall'ossiacido primitivo e si trasforma ancor più facilmente che quest'ultimo nella sua anidride, la butilftalide normale che ha odore di sedano tanto come la sedanolide:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)C_4H_9\\COOH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHC_4H_9\\CO\end{matrix}\right\rangle O$$

Data questa estrema somiglianza di proprietà fisiche in questi derivati delle due serie, satura e aromatica, difficilmente ci saremmo potuti orizzontare, senza l'aiuto dell'importante reazione dei Baever, consistente nel provare la stabilità del composto in questione col permanganato potassico. Per mezzo di questa semplicissima prova, ogni difficoltà fu tosto eliminata.

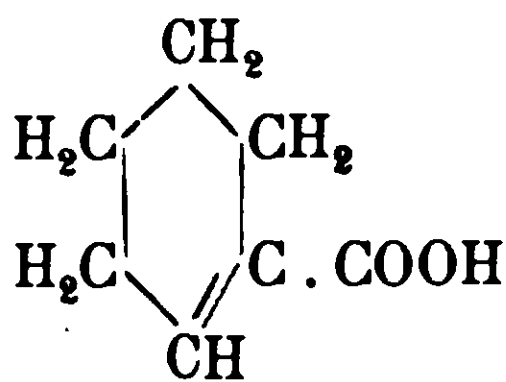
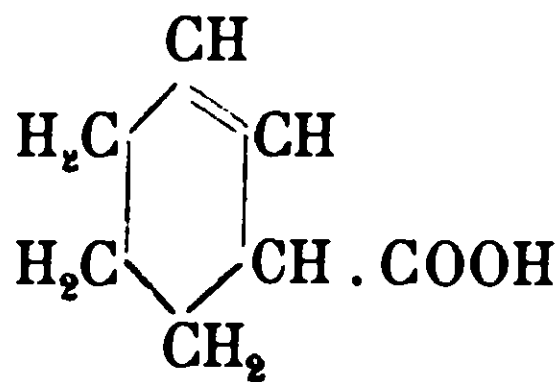
Il nuovo acido $C_{12}H_{16}O_3$, forma aghi incolori, piccoli, raggruppati e fondenti a 71°-72°. Come già si è detto si trasforma ancor più rapidamente dell'acido sedanolico nell'anidride corrispondente,

la butilftalide che è un olio bollente a 177-178° a 15° mm. di pressione; essa ha odore di sedano; ma tendente piuttosto al dolciastro; il permanganato potassico non ha azione sull' ossiacido a freddo; a caldo invece l' ossida lentamente e dà acido ftalico e acido fenilgliossilcarbonico $COOH . C_6H_4 . CO . COOH$, comprovando così ancor più le relazioni correnti tra gli acidi del sedano e i derivati di idrogenazione degli acidi ftalici.

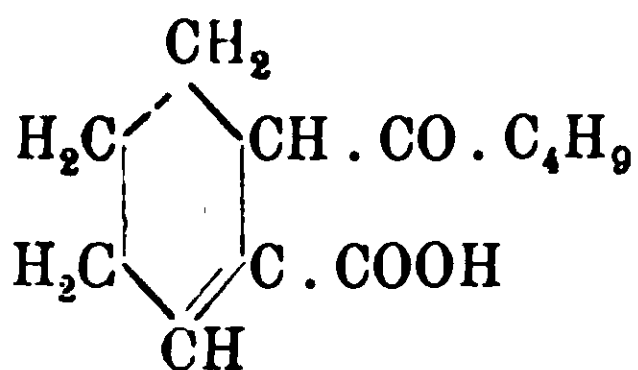
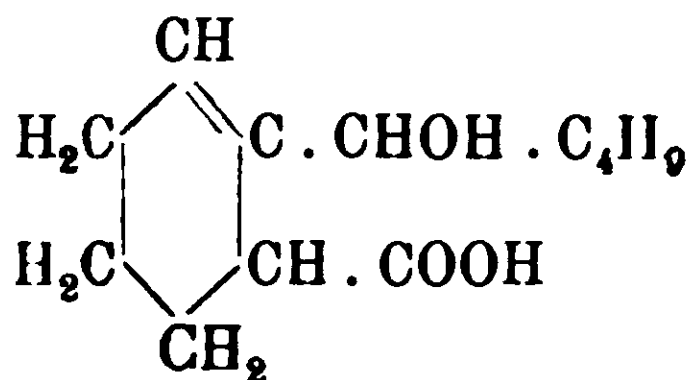
Assai più numerosa è la serie di prodotti che si ottiene nel secondo processo di ossidazione già citato e svolgentesi contemporaneamente a quello che dà origine all' acido o ossiamilbenzoico; noi potemmo separare i seguenti acidi e caratterizzarli: acido valerianico normale, acido glutarico, acido succinico, acido ossalico. L' isolamento di questi acidi non fu però scevro di difficoltà, specialmente per causa della forma sciropposa del prodotto di ossidazione greggio.

Ambedue le formole date più sopra permettono di spiegare la formazione degli acidi menzionati or ora; e se noi diamo ora la preferenza alla seconda formola, ciò facciamo specialmente per tener conto della facilità con cui l' acido sedanolico si trasforma nell' acido o-ossiamilbenzoico. Infatti si sa che l' acido Δ^1-tetraidrobenzoico si ossida assai facilmente (anche per semplice azione dell' aria) passando ad acido benzoico, mentre l' acido Δ^2-tetraidrobenzoico è stabile e, ossidato, si scinde nel doppio legame [1] come fa l' acido sedanonico, che non si lascia affatto trasformare nel corrispondente acido o-valerilbenzoico.

Riteniamo quindi che ai due acidi del sedano si debbano attribuire le seguenti formole che poniamo in raffronto con quelle degli acidi idrobenzoici sopra menzionati onde meglio ne risalti l' analogia:

```
        CH2                          CH
      /    \                       /    \\
  H2C        CH2               H2C        CH
   |          |                 |          |
  H2C        C . COOH          H2C        CH . COOH
      \    //                      \    /
        CH                           CH2
```

acido Δ^1 tetraidrobenzoico — ac. Δ^2 (o Δ^5) tetraidrobenzoico

[1] Aschan: Lieb. Ann. 271, pag. 272 e 245.

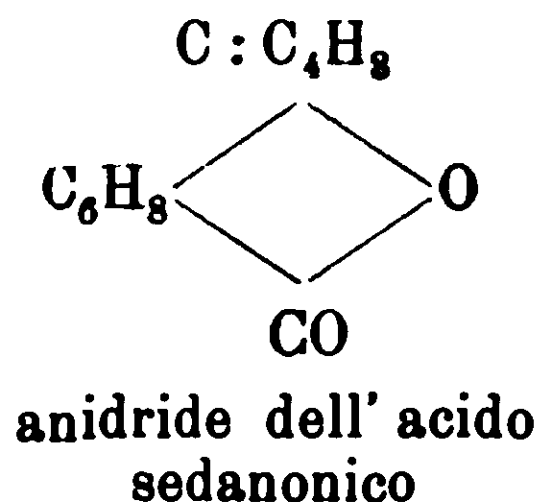
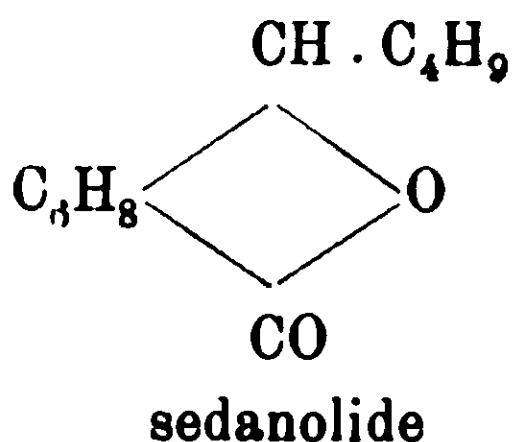
```
        CH2                                  CH
H2C/  \CH . CO . C4H9              H2C/ \\C . CHOH . C4H9
   |    |                             |    |
H2C\  //C . COOH                   H2C\  /CH . COOH
        CH                                 CH2
```

ac. sedanonico o
ac. o-valeril-Δ^1-tetraidrobenzoico

ac. sedanolico o
ac. o-ossiamil-Δ^8-tetraidrobenzoico

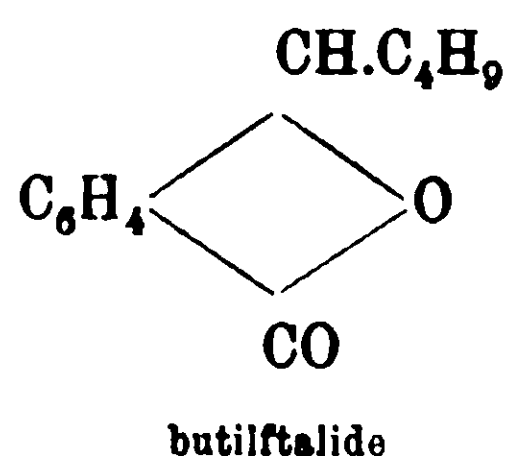
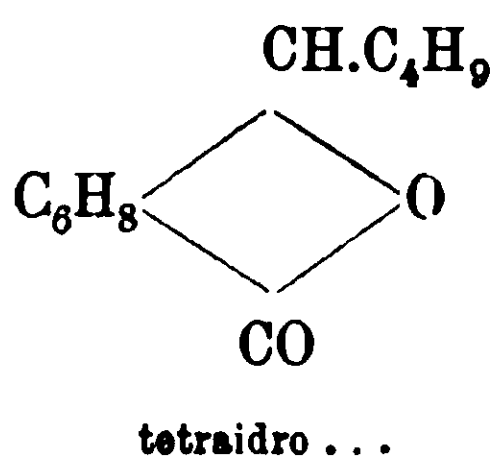
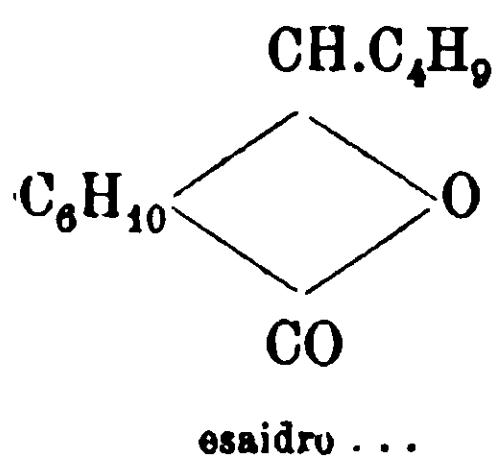
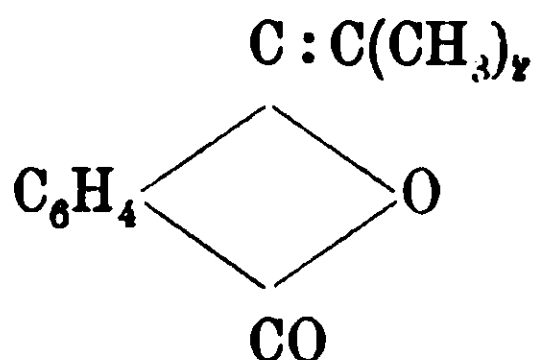
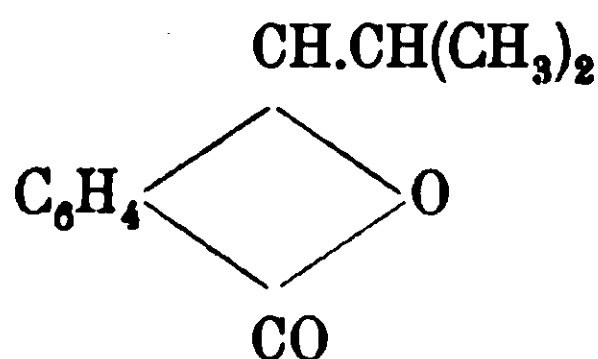
Resta finalmente a risolvere la questione relativa allo stato in cui l'acido sedanonico esiste nell' estratto oleoso di sedano. Noi abbiamo già detto che questo acido si forma soltanto per ebollizione dell' olio con potassa caustica; d' altra parte non abbiamo potuto isolare dalla massa saponificata nessuna sostanza alcoolica; era quindi assai verosimile l' ipotesi che il composto acido in questione esistesse nell' olio come lattone saponificabile dagli alcali.

L' acido sedanonico può infatti, come l' acido levulinico, sia per riscaldamento con acido solforico concentrato, sia per trattamento con cloruro di acetile trasformarsi in una anidride che ha essa pure odore di sedano. Non abbiamo studiato particolareggiatamente questo corpo, ma abbiamo potuto stabilire che per riscaldamento con cloruro d' acetile in tubo chiuso a 100°, l' acido sedanonico si trasforma in un corpo oleoso insolubile nei carbonati, che è molto verosimilmente un acetilderivato. Esso si scinde, per distillazione; in acido acetico e in un olio a odore di sedano, che per saponificazione con potassa, ridà l' acido sedanonico.

Possiamo quindi ritenere come parti odorose dell' essenza di sedano la sedanolide e l' anidride ora citata dell' acido sedanonico, cui si può attribuire la formola qui sotto accennata:

sedanolide

anidride dell' acido sedanonico

Dalle nostre esperienze però risulta che tutti i composti ftalidici che abbiamo incontrato hanno odore di sedano, indipendente-

mente dal grado di saturazione; così questa proprietà si è manifestata uniformemente per la serie seguente:

Questo fatto ci ha indotto a preparare un qualche derivato noto della ftalide per vedere se realmente avesse anch'esso l'odore caratteristico dei nostri composti; abbiamo quindi preparato la isopropilidenftalide di Roser [1]

e il suo prodotto di riduzione, che ha molto probabilmente la formola:

Ambedue questi derivati posseggono realmente un odore che ricorda quello dell'essenza di sedano; lo studio ulteriore di questi corpi non è perciò privo di interesse.

---

(1) Berl. Ber. XVII, pag. 2776.

Parte sperimentale

I.

Preparazione preliminare del materiale greggio.

La materia speditaci dalla casa Schimmel e C.°, e contrassegnata col nome di " residuo della distillazione dei semi " era densissima, fortemente colorata e conteneva anche molti detriti vegetali provenienti dai semi sottoposti alla manipolazione. Essa aveva il noto e caratteristico odore di sedano, che però non era del tutto puro; possedeva poi un sapore speciale dolciastro.

Onde separare la parte puramente oleosa dal rimanente, sciogliemmo la massa nell'etere lievemente riscaldato, che lasciò indisciolta una parte colorata in verde sporco, fioccosa e molle. Anche nell'etere passa oltre le altre una sostanza che per diluzione precipita in fiocchi amorfi biancastri. Abbiamo perciò filtrato l'estratto etereo e lo abbiamo essiccato con cloruro di calcio, prima di eliminare il solvente. Eseguite tutte queste operazioni rimane un residuo oleoso denso, bruno che sottoposto ad una distillazione di prova, a pressione ridotta, si comporta come una miscela assai complessa. Si abbandonò quindi ogni idea di separazione per questa via, e si distillò tutto il prodotto nel vuoto col solo scopo di eliminare le parti meno volatili in esso contenute. La distillazione va in modo normale, alla pressione di 20 mm. fino alla temperatura di 230° circa. A questo punto si osserva un principio di scomposizione indicato dall' apparizione di fumi bianchi. Il distillato rappresenta l' ottanta per cento circa dell'olio impiegato; è un liquido denso, giallo, che esposto per lungo tempo in luogo freddo si riempie di piccole ramificazioni cristalline bianche. Esso costituì la materia prima su cui eseguimmo le nostre ricerche. Non ci occupammo del residuo fisso rimasto nell'apparecchio distillatorio; esso è una resina nera che non si presta ad ulteriori studi.

La casa Schimmel e C.° ci spedì poi anche un altro prodotto controssegnato col nome di " parte meno volatile dell' essenza di sedano ". Questa sostanza non necessitò alcun trattamento preliminare e venne perciò senz'altro trattata nel modo descritto più avanti.

II.

Separazione delle sostanze solubili negli alcali.

Il prodotto greggio ottenuto nel modo indicato più sopra, ovvero la parte meno volatile dell'essenza, furono sbattuti per lungo tempo col triplo del loro peso di una soluzione di potassa al due e mezzo per cento; si estrasse la parte indisciolta con etere e si trattò nuovamente con potassa in modo identico. Si separò finalmente la parte oleosa che non fu intaccata dalla potassa in questo secondo trattamento, per estrazione con etere e si conservò per l'ulteriore trattamento.

Il liquido acquosa alcalino è fortemente colorato in bruno: per acidificazione con acido solforico diluito dà un precipitato oleoso che estratto con etere si rapprende in cristalli dopo l'eliminazione del solvente. Questo prodotto è una miscela di sostanze acide e fenoliche, che si separano trattandole con una soluzione di carbonato sodico ed estraendo i fenoli rimasti indisciolti con etere. La parte solubile nel carbonato alcalino si separa per acidificazione in forma di precipitato solido, che raccolto e seccato si fa cristallizzare dall'etere petrolico. La sostanza così purificata è in foglietto bianche, lucenti, untuose, che fondono a 62-63°; esse hanno la composizione dell'acido palmitico.

Analisi:

Gr. 0,1162 di sostanza diedero gr. 0,1301 di H_2O e gr. 0,3181 di CO_2.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{32}O_2$
C	74,65	75,—
H	12,44	12,50.

Abbiamo confermato l'identità della nostra sostanza coll'acido do palmitico, analizzandone il sale argentico preparato secondo Krafft [1]:

[1] Berl. Ber. 21, 2266.

Analisi:

Gr. 0,2564 di sale argentico diedero gr. 0,0757 di argento.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{31}AgO_2$
Ag	29,52	29,75 .

I fenoli asportati dall' etere rimangono in forma di olio bruno denso con odore fenolico, quando si scacci il solvente; essi si separano facilmente in due parti per distillazione nel vuoto; la prima, che costituisce un terzo della massa, distilla tra 149° e 200°; ha un odore simile a quello del guaiacolo, e si colora, in soluzione alcoolica, in nero violetto con cloruro ferrico. La seconda porzione costituita dai due terzi rimanenti, passa per la maggior parte a 200 e si rapprende quasi per intero, in poco tempo, in una massa di cristalli che compressa e purificata per cristallizzazione dall' etere petrolico, si presenta in aghi fondenti a 66-67° che corrispondono alla formola:

$$C_{16}H_{20}O_3 .$$

Analisi:

Gr. 0, 2152 di sostanza diedero gr. 0,1522 di H_2O e gr. 0,5835 di CO_2.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{20}O_3$
C	73,95	73,84
H	7,86	7,69 .

Non abbiamo ulteriormente studiato questo corpo per mancanza di materiale; abbiamo solo osservato che esso si scioglie con lieve colorazione gialla nella liscivia di potassa e ne è riprecipitato in forma lattiginosa che si rapprende poi in cristalli incolori, dall'anidride carbonica.

Riteniamo opportuno rammentare di nuovo qui che l'acido paimitico e le materie fenoliche non costituiscono ehe una minima frazione dell'olio di sedano, che noi valutiamo inferiore al 2 per cento.

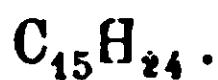
III.

Trattamento delle sostanze insolubili negli alcali.

Come già si è detto la maggior parte dell'olio è insolubile negli alcali a freddo, ma può sciogliervisi in assai più grande proporzione per riscaldamento; in tal caso però la soluzione avviene per effetto di una reazione. Restano indietro delle sostanze di natura terpenica, mentre il liquido acquoso contiene sopratutto i sali potassici dei due interessanti acidi corrispondenti alle formolo $C_{12}H_{20}O_3$ e $C_{12}H_{18}O_3$, già menzionati nella parte generale di questa memoria e che abbiamo chiamato:

Acido sedanolico $= C_{12}H_{20}O_3$ e Acido sedanonico $= C_{12}H_{18}O_3$

Per estrarre qnesti acidi si riscalda la massa in bagno ad olio col doppio del suo peso di una soluzione al 25 per cento di potassa caustica. La saponificazione avviene non appena il contenuto del pallone si avvicina alla temperatura dell'ebollizione ed è assai rapida. Dopo raffreddamento completo si separa per estrazione con etere lo strato oleoso che non è stato intaccato dalla potassa; anche qui si osserva sempre che la soluzione eterea abbandona una certa quantità di materia resinosa in fiocchi insolubili, che furono separati per decantazione. Distillando l'etere si ha una massa oleosa che bolle in gran parte tra 262-269°. Ebbero esito negativo alcuni saggi che abbiamo fatto per riconoscervi la presenza di eteri fenici ed anche un tentativo di trasformazione in materia solida fatto con acido cloridrico gassoso sulla soluzione eterea della sostanza. L'analisi conduce alla formola:

$$C_{15}H_{24}.$$

Non abbiamo creduto conveniente occuparci più minutamente di questo corpo. Il liquido alcalino contiene i sali potassici dei due acidi già menzionati che si separano nel modo seguente:

IV.

Separazione e purificazione degli acidi sedanonico e sedanolico.

a) *Acido sedanolico* e *sedanolide.*

Per acidificazione del liquido alcalino ottenuto nell' operazione precedentemente descritta, con acido solforico diluito, si ottiene un precipitato oleoso abbastanza abbondante che ha odore di sedano. Quest' olio viene separato dalla parte acquosa con etere, e dopo evaporazione di questo solvente viene sbattuto col triplo del suo peso di una soluzione al 10 per cento di carbonato sodico onde eliminare l'acido sedanonico, che si scioglie mentre il lattone derivante per spontanea eliminazione d'acqua dall' acido sedanolico, resta inalterato. Si conserva la soluzione alcalina per la estrazione dell'acido chetonico, e si separa il lattone con ripetute estrazioni con etere.

L'estratto etereo secco fu distillato a pressione ridotta; da 60 gr. noi abbiamo avuto le frazioni seguenti, operando a 17 mm.:

1ª	porzione	fino a 183° (1 gr. circa).
1ª	„	da 183° a 185° (48 gr.).
3ª	„	da 186° a 215° (4. gr.).

Nel pallone rimase un residuo resinoso nero. La frazione media è costituita da sedanolide quasi pura. Per averne l' acido sedanolico e la sedanolide purissimi noi abbiamo dopo molte prove, seguito questo metodo:

30 gr. della frazione media suddetta si sbattono ripetutamente con una soluzione di carbonato sodico al 10 per cento; si eliminano così piccole quantità di un composto acido che è per la maggior parte costituito da acido sedanonico ancora frammisto al lattone. Si procede poi alla saponificazione col doppio peso di potassa caustica al 25 per cento; per questa reazione basta un breve riscaldamento al b. m. Il liquido alcalino giallo chiaro si intorbida per diluzione con acqua, per causa di piccole quantità di idrocarburi rimasti sciolti nel liquido alcalino; per separare queste

impurità noi abbiamo diluito il liquido fino al volnme di 500 cc. e lo abbiamo saturato con CO_2 e filtrato per filtro bagnato. Resta così indietro all'incirca un paio di grammi di materia oleosa bruna, mentre il filtrato è completamente limpido e trasparente.

Nella separazione dell'acido sedanolico occorre avere molta prudenza, giacchè esso si trasforma con grandissima facilità nel lattone corrispondente. Si neutralizza quindi la soluzione alcalina, raffreddata con ghiaccio, con acido solforico dilùito, evitando con cura ogni eccesso. Si produce così un precipitato lattiginoso che a poco a poco prende consistenza butirrosa sempre più densa fino a trasformarsi in materia solida, che può esser estratta dal liquido assai facilmente: si scioglie quindi in etere, si lava con acqua e si secca con cloruro di calcio. Si concentra finalmente la soluzione eterea nel vuoto evitando ogni riscaldamento e si precipita con etere petrolico, raffreddando energicamente con ghiaccio. Si ottiene così un precipitato oleoso che in breve si trasforma in una massa cristallina che può esser raccolta su filtro. Da 30 gr. di lattone greggio si hanno 13 gr. di acido sedanolico puro. Malgrado ogni precauzione succede sempre però che una parte dell'acido si cangia in lattone durante le manipolazioni; questo rimane sciolto nella miscela di etere e ligroino, e può esser ricuperato per distillazione del solvente.

L'olio che si separa per diluzione della soluzione alcalina a trattamento con anidride carbonica è, molto verosimilmente, il lattone di un acido meno idrogenato e meno stabile del sedanolico.

Si può completare la purificazione dell' acido sedanolico, sciogliendolo in benzolo o in etere e riprecipitandolo con etere di petrolio; occorre però sempre di raffreddare molto bene. Esso si separa allo stato di purezza in aghetti bianchi fondenti a 88^0-89^0 [1]. La loro composizione corrisponde alla formola:

$$C_{12}H_{20}O_3 .$$

Analisi:

[1] Il Dr. Eichacker ebbe nella prima preparazione dell' acido sedanolico il punto di fusione 90^0-91^0.

I. Gr. 0,1723 di sostanza diedero gr. 0,4298 di CO_2 e gr. 0,1513 di H_2O.

II. Gr. 0,1874 di sostanza diedero gr. 0,1573 di H_2O e gr. 0.4617 di CO_2.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{11}H_{20}O_3$
	I.	II.	
C	68,03	67,55	67,92
H	9,75	9,37	9,43.

L'acido sedanolico è insolubile nell'acqua, nell' etere e nel benzolo molto solubile; si scioglie a caldo nell' etere petrolico e si deposita da esso per raffreddamento, in aghetti. Si trasforma spontaneamente, come già si è detto, in sedanolide per eliminazione di acqua, e ciò fa specialmente quando è impuro; anche in istato di perfetta purezza non si conserva a lungo; dopo qualche tempo si trasforma in un liquido cosparso di goccie oleose. Sciolto in carbonato sodico riduce immediatamente la soluzione di permanganato al 2 per cento.

Il suo sale argentico ottiensi facilmente per precipitazione della soluzione del sale ammoniacale con nitrato d'argento. La composizione di questo sale conferma quella dell'acido.

Analisi:

I. Gr. 0,2922 di sostanza diedero gr. 0,4835 di CO_2 e gr. 0,1582 di H_2O.

II. Gr. 0,1938 di sostanza diedero gr. 0,0647 d'argento.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{11}H_{19}O_3Ag$
	I.	II.	
C	45,12	— —	45,14
H	6,—	— —	5,95
Ag	— —	33,38	33,85

Anche le soluzioni acquose di acido sedanolico non sono molto stabili. Per ebollizione e concentrazione si svolge l'odore di sedano in modo marcatissimo, indicando così la formazione del lattone.

Nelle ripetute preparazioni di acido sedanolico da noi eseguite utilizzando sempre le porzioni di lattone ricuperate dalla soluzione di etere e ligroino sopra menzionato, abbiamo avuto in ultimo un lattone che diede per saponificazione un acido assai restìo a solidificarsi. Ne abbiamo preparato il sale argentico che dimostrò di avere una composizione non corrispondente a quella relativa alla formola data più sopra. All'analisi si ebbero i numeri seguenti:

Analisi:

I. Gr. 0,3316 di sostanza diedero gr. 0,5538 di CO_2 e gr. 0,1630 di HO_2.

II. Gr. 0,4286 di sostanza diedero gr. 0,1454 di Ag. metallico.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{19}O_3Ag$
C	45,54	45,14
H	5,54	5,95
Ag	33,92	33,85

È questo fatto che ci ha indotto a supporre l'esistenza di un acido meno idrogenato del sedanolico, come abbiamo già detto più addietro.

La sedanolide pura ottiensi facilmente quando si parte dall'acido puro. A tal uopo si distilla quest'ultimo in una piccola stortina, si riprende il distillato con etere, si essica con cloruro di calcio e si rettifica nel vuoto, dopo eliminazione del solvente, riscaldando con bagno di lega metallica. La sedanolide bolle regolarmente a 185°, alla pressione di mm. 17. È un olio denso, incoloro, a odore di sedano, che si avverte ancor meglio quando la sostanza è fortemente diluita.

Analisi:

I. Gr. 0,1591 di sostanza diedero gr. 0,1343 di H_2O e gr. 0,4319 di CO_2.

II. Gr. 0,1829 di sostanza diedero gr. 0,1530 di H_2O e gr. 0,4981 di CO_2.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{11}H_{18}O_2$
	I.	II.	
C	74,03	74,27	74,23
H	9,38	9,29	9,28.

Come già si è detto è alla sedanolide che si deve attribuire l'odore del sedano; essa deve quindi trovarsi libera nelle parti odorose della pianta.

b) Acido sedanonico.

La soluzione alcalina con cui si è trattato il prodotto di saponificazione dell'olio di sedano, e di cui si è fatto parola al principio della descrizione del processo di separazione dell' acido sedanolico, contiene l'acido sedanonico allo stato di sale sodico. Per avere l'acido libero si acidifica questo liquido con acido solforico diluito e si separa per filtrazione la massa bruna e spugnosa precipitatasi; il prodotto così ottenuto è molle giacchè contiene ancora dell'acido sedanolico e della sedanolide che non si possono mai togliere completamente coi trattamenti già descritti; onde avere l'acido chetonico meno impuro si macina con etere in un mortaio la massa pastosa, si lascia in quiete per qualche tempo, poi si filtra rapidamente alla pompa. Il filtrato contiene però oltre l'acido sedanolico e la sedanolide, anche una certa quantità di acido chetonico, che si può ricuperare per nuovo trattamento con carbonato sodico e ripetendo sul liquido alcalino i trattamenti or ora descritti. Ciò facendo si osserva che nelle ultime soluzioni eteree rimane un acido oleoso che probabilmente è diverso dall'acido sedanonico; nna analisi eseguita sui sale argentico di questo acido conferma questa supposizione. Noi abbiamo infatti ottenuto i numeri seguenti:

Analisi:

Gr. 0,2036 di sale argentico diedero gr. 0,1588 di H_2O e gr. 0,4884 di CO_2

Gr. 0,4284 diedero gr. 0, 1412 di argento.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{17}O_3Ag$
C	45,36	45,56
H	6,01	5,43
Ag	32,96	34,07

La analisi solida separata dal liquido etereo può esser cristal-

lizzata senza altro dal benzolo. Si eliminano poi le ultime traccio di acido sedanolico e si ottiene l'acido chetonico in cristalli bianchi, duri, fondenti a 113°.

Analisi:

I. Gr. 0,1450 di sostanza fornirono gr. 0,1131 di H_2O e gr. 0,3632 di CO_2.

II. Gr. 0,1630 di sostanza fornirono gr. 0,1251 di H_2O e gr. 0,4056 di CO_2.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{18}O_3$
	I.	II.	
C	68,31	68,57	68,57
H	8,62	8,61	8,57.

Una determinazione di peso molecolare eseguita col metodo del congelamento nell'apparecchio di Beckmann, adoperando l'acido acetico per solvente, ha dato risultati che stanno in piena armonia colla formola sopracitata. I valori ottenuti sono i seguenti:

concentrazione	abbassamento
0,661	0°,125

peso molecolare trovato	calcolato per $C_{12}H_{18}O_3$
206	210

L'acido sedanonico è insolubile nell'acqua; si scioglie facilmente nell'alcool e nell'acido acetico; poco nell'etere e nel benzolo: è poco solubile anche a caldo, nell'etere petrolico. La soluzione del suo sale ammoniacale dà un precipitato bleu chiaro coll'acetato di rame, bianco amorfo con acetato di piombo; con cloruro ferrico una colorazione rosso bruna. Con nitrato d'argento si ha un precipitato caseoso che può esser cristallizzato dall'acqua bollente senza alterazione, quando non si prolunghi troppo il riscaldamento. All'analisi ha dato i risultati seguenti:

Analisi:

Gr. 0,1967 fornirono per calcinazione gr. 0,0672 di argento.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{17}O_3Ag$
Ag	34,16	34,07.

La quantità di acido sedanonico che trovasi nel residuo della distillazione dei semi, ascende all'incirca al 10 per cento. Nella parte meno volatile dell'essenza esso si trova in proporzioni eguali alla sedanolide.

Il nuovo acido è un acido chetonico non saturo; come tale esso riduce immediatamente la soluzione di permanganato al 2 per cento in presenza di carbonato sodico; si combina poi colla fenilidrazina e coll'idrossilamina.

Il fenilidrazone, cristallizzato dall'alcool, è costituito da aghetti fondenti a 130°-131°, poco stabili.

L'ossima invece è un compoeto assai bello e stabile. Esso è anche molto importante pel fatto che ci ha servito per trarre importanti conclusioni sulla costituzione dell'acido chetonico. Essa preparasi nel modo seguente:

Si lasciano in contatto per lungo tempo (tre giorni) una soluzione dell'acido (8 gr.) in soda caustica (32 gr. di NaOH in 175 cc. di H_2O) e una soluzione di cloridrato di idrossilamina (12 gr. in 25 cc. di acqua). Trascorso il tempo indicato si acidifica con acido solforico diluito. Precipita così l'ossima, in forma cristallina. Si raccoglie, si secca e si cristallizza dal benzolo. Cristalli bianchi, untuosi, splendenti che fondono a 128°. È quasi insolubile nell'acqua, facilmente solubile nel benzolo bollente, difficilmente nell'etere e nel ligroino.

Analisi:

I. Gr. 0,1557 di sostanza fornirono gr. 0,1200 di H_2O e gr. 0,3631 di CO_2.

II. Gr. 0,2254 diedero cc. 12,6 di azoto a 10°,9 e mm. 765 di pressione.

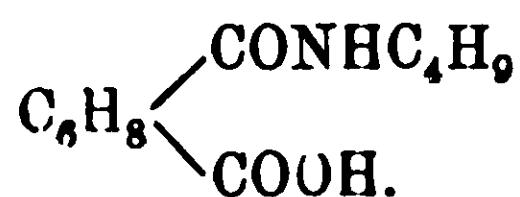
In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{19}NO_3$
	I.	II.	
C	63,60	— —	64,—
H	8,56	— —	8,44
N	— —	6,68	6,22.

V.

Costituzione dell' acido sedanonico.

a) Trasformazione dell' ossima dell'acido sedanonico nella n-butilmonoammide dell'acido Δ^2-tetraidroftalico.

$$C_6H_8\begin{cases}CONHC_4H_9\\COOH.\end{cases}$$

Si scioglie l' ossima finamente polverizzata, in porzioni non superiori a 5 gr. in 25 gr. di acido solforico concentrato. La soluzione si scalda per breve tempo a b. m.; con questo trattamento si forma alquanto acido solforoso; si sospende il riscaldamento quando una prova del liquido, diluita con acqua e bollita, non riduce più il reattivo di Fehling. Giunti a questo punto si versa la massa in 6 volte il suo peso circa di acqua; si produce così un precipitato bianco caseoso che si raccoglie su di un filtro, mentre si sottopone il filtrato all' estrazione con etere, onde non perdere la parte del prodotto che è rimasta sciolta. L' ulteriore purificazione dell'amide si effettua per cristallizzazione dall'alcool; noi abbiamo sempre osservato in tale circostanza che le foglietto depositatesi nel principio della cristallizzazione si cambiavano dopo alcune ore in prismi incolori. Il punto di fusione di questi è 171°.

Analisi:

Gr. 0,1768 di sostanza diedero gr. 0,1391 di H_2O e gr. 0,4139 di CO_2.

In 1000 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{19}NO_3$
C	63,84	64,—
H	8,74	8,44.

Questa ammide è facilmente solubile in alcool, etere, acetone, etere acetico; meno solubile in benzolo e cloroformio; quasi insolubile in etere petrolico.

Il rendimento della reazione è soddisfacente quando il riscaldamento venga convenientemente applicato; p. es. da 11 gr. di ossima, noi abbiamo avuto 9,5 gr. del prodotto di trasformazione.

b) Scissione del prodotto di trasposizione dell'ossima dell'acido sedanonico. Acido Δ^2 tetraidroftalico.

L'aminoacido precedentemente descritto si scinde per idrolisi con facilità. A questo scopo lo si riscalda in porzioni di 2 gr. per volta, con 20 cc. di acido solforico diluito (1 : 10) a 120-130° in tubi chiusi, per 6-8 ore. Dopo completo raffreddamento il contenuto dei tubi è costituito da una soluzione poco colorata e da croste cristalline miste a poca resina. Si raccolgono i cristalli su filtro e si estrae ripetutamente con etere il liquido acido.

Quest'ultimo contiene il solfato di butilamina. Per distillazione con un eccesso di potassa si ha la base libera che si trasforma in cloroplatinato; sale cristallizzabile dall'acqua bollente in gruppi di cristalli leggeri, splendenti di colore giallo oro.

Analisi:

I. Gr. 0,2839 di sale danno gr. 0,1165 di H_2O e gr. 0,1807 di CO_2

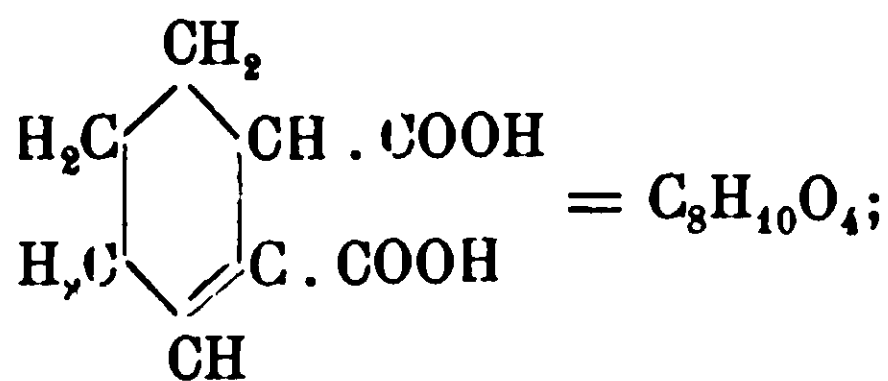
II. Gr. 0,3181 di sale, calcinati danno gr. 0,1117 di platino.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $(C_4H_{11}N)_2H_2PtCl_6$
	I.	II.	
C	17,35	— —	17,30
H	4,55	— —	4,32
Pt	— —	35,11	35,01.

Questa butilamina non può esser che la normale; ciò è provato da altre esperienze che saranno descritte in appresso.

La materia cristallina separata dal liquido acido è l'acido Δ^2-tetraidroftalico.

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH.COOH \\ H_2C & & C.COOH \\ & CH & \end{array} = C_8H_{10}O_4;$$

La purificazione di questo corpo si effettua cristallizzandolo dall' acqua dopo averlo fatto bollire, nello stesso solvente, con carbone animale. Si ottiene così in cristalli incolori che fondono a 207° quando sono scaldati lentamente; se però il riscaldamento è rapido fondono a 217°, punto di fusione assegnato da Bayer allo stesso acido [1].

Analisi:

Gr. 0,1812 di sostanza diedero origine a gr. 0,0974 di H_2O e gr. 0,3744 di CO_2.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{10}O_4$
C	56,35	56,47
H	5,97	5,88.

Anche il sale argentico ha dato numeri concordanti coi precedenti: questo sale preparasi trattando con una soluzione di nitrato d' argento la soluzione del sale sodico dell'acido, nell'acqua; si ha un precipitato bianco caseoso che si raccoglie su filtro e si lava.

Analisi:

Gr. 0,6658 di sale diedero gr, 0,3786 di argento.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_8O_4Ag_2$
Ag	56,86	56,25.

Onde stabilire meglio l' identità del nostro acido con quello di Baeyer, ne abbiamo preparato l' anidride e il dibromuro nel modo seguente:

Anidride dell' acido Δ^2-tetraidroftalico. Si sospese l' acido finamente polverizzato in una quantità eccedente di cloruro di acetile, contenuta in un tubo d' assaggio. Lasciando in quiete per alcune ore si ha soluzione dell' acido. Si svapora quindi la massa a b. m. in una capsula di vetro e si riprende il residuo, che per raffreddamento cristallizza, con etere. Da questo solvente la nuova

(1) Ann. d. Ch. 258; pag. 198 e seg.

sostanza si separa in massa cristallina incolora fondente a 77°-78°. mentre la corrispondente anidride di v. Baeyer fonde a 78°-79°.

Dibromuro. Abbiamo ottenuto questo derivato esponendo l'acido polverizzato ad una atmosfera di bromo per alcune giornate. Alla fine dell'esperienza togliemmo il prodotto dai vapori di bromo e lo mettemmo in un essiccatore a potassa caustica fino a peso costante. L'acido, che era stato pesato prima dell'esperienza assunse così il 48,64 per cento di bromo, mentre la teoria indica il 48,48. Il prodotto di addizione è perfettamente stabile al permanganato; fonde, scaldato lentamente. a 224°. — Baeyer trovò 225° circa. — Abbiamo osservato poi che questo acido si scompone progressivamente per azione dell'acqua bollente.

Idrogenazione dell'acido Δ^2-tetraidroftalico. Il comportamento del nostro acido in questa reazione è in perfetta armonia colla costituzione che noi gli abbiamo attribuito.

2 gr. di acido mescolati con 25 cc. di una soluzione al 40 per cento di acido iodidrioo in acido acetico glaciale, furono scaldati per 10 ore in tubo chiuso a 150°. Si ottenne una soluzione bruna che fu scolorata con anidride solforosa e estratta più volte con etere. Il residuo insolubile nell'etere venne tirato a secco a b. m. onde scacciare l'acido acetico; si ebbe così un residuo denso che per aggiunta di acqua lasciò precipitare alcuni cristalli colorati gialli. Senza tener alcun conto di questi si sciolse tutta la massa in carbonato sodico e si trattò con un eccesso di amalgama di sodio al 3 per cento; decantato il liquido dal mercurio si trattò con una soluzione di permanganato potassico al 2 % fino a permanenza del colore violetto e si filtrò quindi dal biossido di manganese. Il filtrato, dopo acidificazione fu estratto con etere che asportò una materia cristallina, solubile nell'acqua, da cui, dopo un trattamento con carbone animale, si ottiene in aghetti delicati riuniti per lo più in foglietto che si rammolliscono a 215° e fondono completamente a 221°, corrispondendo così in modo perfetto ai fenomeni osservati da A. v. Baeyer coll'acido esaidroftalico fumaroide [1]. Abbiamo anche analizzato il prodotto:

[1] Ann. d. Chem. 258; pag. 215.

Analisi:

Gr. 0,1544 di sostanza diedero gr. 0,0974 di H_2O e gr. 0,3137 di CO_2.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{12}O_4$
C	55,40	55,73
H	7,0(	7,07.

L' anidride di questo acido, preparata col cloruro di acetile, cristallizza dall' etere in aghetti incolori, che fondono a 140° in armonia col corrispondente derivato di Baeyer.

Finalmente, per completare la dimostrazione dell' identità del prodotto di idrogenazione ora descritto con quello ottenuto dal Baeyer, esponiamo qui i risultati del confronto cristallografico eseguito dietro nostro invito dal Dr. Boeris col nostro acido e con quello del Prof. Baeyer, che già era stato esaminato cristallograficamente dal Muthmann [1].

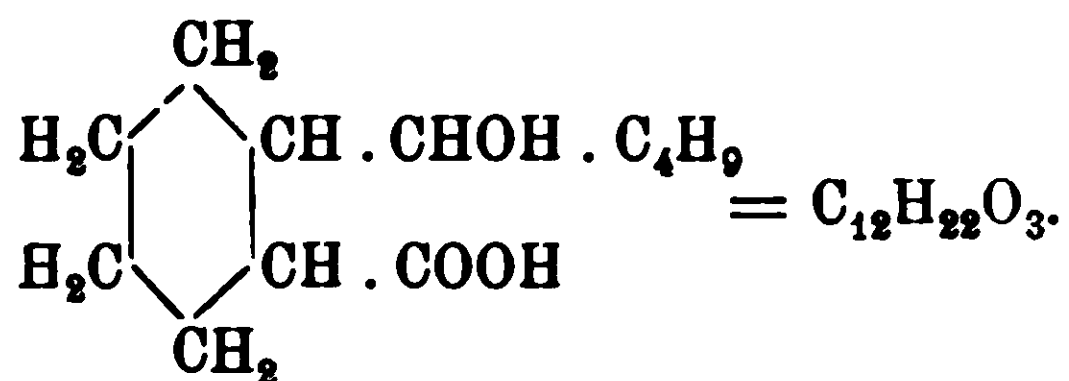
I cristalli esaminati dal Dr. Boeris sono stati ottenuti dall'acetone: appartengono al sistema monoclino. Egli osservò che:

$$a : b : c = 1,46016 : 1 : 0,40393.$$
$$\beta = 81^0, 31'.$$

Le forme osservate sono le seguenti:

[1] Zeitschr. f. Kryst. u. Min. 17, pag. 82.

intersecantisi in tutti i sensi che danno alla sostanza l' aspetto di un feltro leggerissimo e incoloro. All' analisi diede numeri corrispondenti a quelli che si calcolano per l' acido o-ossiamilesaidrobenzoico (2[1]-Pentilolcicloesanmetiloico):

```
          CH2
        /    \
    H2C/      \CH . CHOH . C4H9
      |        |                  = C12H22O3.
    H2C\      /CH . COOH
        \    /
          CH2
```

Analisi:

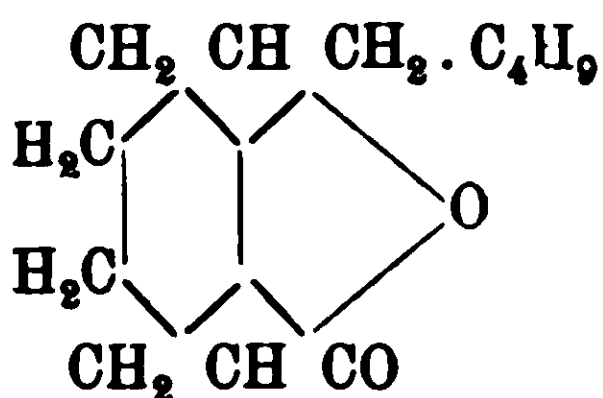
Gr. 0,1884 di sostanza diedero gr. 0,4640 di CO_2 e gr. 0,1744 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{22}O_3$
C	67,16	67,29
H	10,27	10,28 .

L'acido ottenuto nel modo indicato or ora fonde a 111°-112°.— Per cristallizzazione dall'etere acetico si potè elevarne il punto di fusione a 120°. L'acido stesso preparato per riduzione dell' acido sedanolico, come sarà detto più avanti, fuse a 131° dopo ripetute cristallizzazioni.

Il nuovo acido è solubile in etere, etere acetico, e benzolo; insolubile nell' etere petrolico. Sciolto in carbonato sodico è senza azione sul permanganato al 2 per cento freddo; il colore violetto rimase inalterato per 24 ore di seguito. È abbastanza stabile per esser conservato a lungo senza alterazione. Sopporta anche una breve ebollizione con acqua; se però si prolunga il riscaldamento, si produce tosto una materia che ha l' odore del sedano, e che non è altro che l'anidride dell'acido stesso, e cioè la esaidrobutilftalide normale.

```
     CH2  CH  CH2 . C4H9
    /   \/   \
 H2C     |     \
   |     |      O
 H2C     |     /
    \   / \   /
     CH2  CH  CO
```

Questa trasformazione si effettua istantaneamente riscaldando l'acido in soluzione acetica anidra, ovvero trattandolo con cloruro di acetile. In quest'ultimo caso si ottiene, per spontanea evaporazione del reagente un olio insolubile nei carbonati alcalini, incoloro, con odore di sedano, che per saponificazione con soda caustica ridà l'acido.

Corrispondentemente alla costituzione di acido alcoolice, l'acido o-ossiamilesaidrobenzoico non reagisce colla idrossilamina.

Nelle acque madri eteree dell'ossiacido vi sono altre sostanze che non abbiamo ulteriormente studiato.

Riduzione dell'acido sedanonico con amalgama di sodio. L'acido sedanonico non è cambiato dall'amalgama di sodio a freddo. Per ebollizione con un'amalgama al 3 % e acqua cc. 100 si ottiene, per acidificazione ed estrazione con etere, un olio denso che non si potè mai ridurre allo stato solido. Questo composto è un acido più ricco di due atomi di idrogeno del sedanonico; non è però ancor saturo e come tale non è stabile col permanganato. Corrisponde per composizione alla formola:

$$C_{12}H_{20}O_3 ,$$

come risulta dall'analisi del suo sale argentico ottenuto precipitandone il sale ammoniacale con nitrato d'argento; si ha così un precipitato bianco caseoso che raccolto e lavato venne sottoposto all'analisi.

Analisi:

Gr. 0,1952 di sostanza diedero gr. 0,3248 di CO_2 e gr. 0,1145 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{19}AgO_3$
C	45,38	45,14
H	6.52	5,95 .

d) Ossidazione dell'acido sedanonico con permanganato potassico.

Questa reazione si svolge in modo netto e persuasivo. I pro-

dotti sono, come già si disse, l'acido valerianico normale, l'acido glutarico normale e l'acido ossalico.

Si trattò una soluzione di 4 gr. di acido sedanonico in 100 cc. di acqua addizionata di gr. 2 di potassa caustica, con una soluzione di permanganato potassico al 2 per cento, raffreddando bene con ghiaccio. Per raggiungere la persistenza del colore violetto occorsero 650 cc. del reattivo ossidante. Si filtrò il liquido, lavando accuratamente il precipitato manganico e si concentrarono i filtrati fino a piccolo volume. Si acidificò quindi con acido solforico diluito e si distillò a vapore. Per tal modo si possono eliminare tutti gli acidi valerianici.

Il distillato fu diviso in due porzioni; colla prima si preparò nel solito modo il sale argentico che all'analisi diede i seguenti numeri corrispondenti al valerianato d'argento:

Analisi:

I. Gr. 0,2429 di sostanza diedero gr. 0,1259 di Ag.
II. „ 0,1437 „ „ „ 0,0747 di Ag.
III. „ 0,1344 „ „ „ 0,0696 di Ag.

In 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $C_5H_9AgO_2$
	I.	II.	III.	
Ag	51,83	52,01	52,51	51,67.

Le tre determinazioni furono eseguite con tre frazioni diverse di sale argentico, onde avere la certezza che nel liquido non si trovava nessun altro acido volatile.

Nella seconda porzione del distillato si fece il sale di calcio, facendolo bollire con carbonato di calcio, filtrando bollente e concentrando a sufficienza il liquido. Si purificò il sale separatosi per raffreddamento, con alcune cristallizzazioni dall'acqua. L'acqua di cristallizzazione di questo sale prova che esso è realmente il sale calcico dell'acido valerianico normale.

Analisi:

Gr. 0‘3382 dl sostanza essiccata su cloruro di calcio, perdettero a 100^0 gr. 0,0226 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{18}CaO_4+H_2O$
H_2O	6,69	6,92 .

Analisi :

Gr. 0,3156 di sostanza essiccata a 100° diedero gr. 0,0750 di CaO.

In 100 parti :

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{18}CaO_4$
Ca	16,97	16,53 .

Il residuo acido della distillazione a vapore, fu sottoposto a ripetute estrazioni con etere. Si ottiene così una massa cristallina alquanto colorata in bruno, che venne sciolta in acqua, neutralizzata con ammoniaca e precipitata con cloruro di calcio. Si aggiunse poi acido acetico e si filtrò. La parte del precipitato insolubile nell'acido acetico è ossalato di calcio. Il liquido fillrato fu tirato a secco a b. m. per scacciare l'acido acetico e fu nuovamente sottoposto ad estrazione con etere. Si ebbe così un estratto cristallino colorato in bruno, che fu seccato e purificato con carbone animale in soluzione benzolica, da cui si ebbe cristallizzato in laminette incolore fondenti a 96°-97°, corrispondendo così perfettamente alle proprietà dell'acido glutarico normale di cui ci eravamo procurato un campione pel confronto.

Analisi:

Gr. 0,1580 di sostanza diedero gr. 0,2618 di CO_2 e gr. 0,0862 di H_2O.

In 100 parti :

	Trovato	Calcolato per $C_5H_8O_4$
C	45,19	45,46
H	6,06	6,06 .

L'ossidazione dell'acido sedanonico è veramente tipica, giacchè i tre acidi ora menzionati si formano in quantità all'incirca equimolecolari e non si osservano che traccio di prodotti secondari.

e) Comportamento dell'acido sedanonico coll'acido solforico concentrato e col cloruro di acetile.

Il contegno dell'acido sedanonico coll'acido solforico concentrato ricorda assai quello dell' acido levulinico. Si ottiene un'anidride che ha anch'essa odore di essenza di sedano.

Scaldando a 100^0 l' acido sedanonico con cloruro di acetile si forma un olio insolubile nei carbonati alcalini, che per distillazione si scinde in acido acetico e in un liquido oleoso di un odore simile a quello della sedanolide. Questo prodotto dà per saponificazione cogli alcali caustici l'acido sedanonico.

VI.

Costituzione dell'acido sedanolico.

a) Riduzione con alcool e sodio.

Una soluzione di 15 gr. di acido sedanolico, recentemente preparato, in 500 cc. di alcool assoluto fu trattato con sodio dapprima a freddo, poi riscaldando a bagno maria, fino a saturazione. Il liquido diluito con acqea e sottoposto a distillazione per scacciare l'alcool, dà per concentrazione un deposito bruno chiaro, molle, che per raffreddamento si solidifica completamente e può senz'altro esser separato dalle acque madri. Questa sostanza si scioglie nell' acqua dandole un colore giallo chiaro; la soluzione acquosa ben raffreddata si scompone con acido solforico diluito fino a che non si forma più precipitato; quest' ultimo è dapprincipio oleoso e denso, ma bentosto si solidifica prendendo struttura cristallina. Lo si raccoglie alla pompa. Per liberarlo dalle traccio di acido solforico che vi rimangono aderenti, noi l'abbiamo sciolto in poco etere, abbiamo lavato la soluzione con acqua, ripetutamente, essiccandola per ultimo con cloruro di calcio. Abbigmo finalmente scacciato la massima parte del solvente nel vuoto onde evitare ogni riscaldamento, concentrando fino a che cominciò a separarsi l'acido. Diluendo allora con etere petrolico, si ha precipitazione di una grande massa filamentosa incolora. Nelle acque

madri trovasi sciolta però una notevole quantità di acido allo stato di lattone. Onde non perderlo, occorre eliminare il solvente, saponificare il residuo con potassa e rinnovare sulla soluzione alcalina il processo ora descritto.

L'acido che si ottenne in tal modo non era ancora completamente stabile al permanganato; esso venne quindi sciolto in carbonato di soda e trattato con quell'ossidante, in soluzione acquosa al 2 per cento, fino a colorazione persistente; bastarona a questo scopo pochi centimetri cubici di camaleonte. Si filtrò e dal filtrato si rimise l'acido in libertà e seccatolo nel vuoto lo si fece cristallizzare dall'etere acetico. Fonde così a 131° ed è identico all'ossiacido ottenuto dall'acido sedanonico (V. pag. 466).

All'analisi diede i numeri seguenti, concordanti colla formola dell'acido o-ossiamilesaidrobenzoico.

Analisi:

Gr. 0,2079 di sostanza diedero gr. 0,1922 di H_2O e gr. 0,5104 di CO_2.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{22}O_3$
C	66,96	67,29
H	10,27	10,18.

Nelle acque madri eteree di quest' acido rimangono anche in questo caso delle sostanze oleose che per la loro piccola quantità sfuggono ad ogni indagine.

b) Ossidazione dell'acido sedanolico con permanganato potassico.

Per questa operazione abbiamo adoperato l'acido tal quale viene dalla saponificazione della sedanolide, che eseguivamo pochi momenti prima dell' ossidazione. A questo scopo si riscaldava una quantità nota di lattone con la potassa caustica necessaria, in soluzione acquosa a bagno maria; si raffreddava quindi il liquido a 0° con ghiaccio e lo si trattava a poco a poco con una soluzione di permanganato al 2 per cento, fino a che non se ne consumava più. Per tre gr. di acido sedanolico occorrono, così operando, 275 cc. di soluzione ossidante. Si filtra il liquido lavando bene il pre-

cipitato manganico che si raccoglie sul filtro e si concentrano le acque filtrate per distillazione nel vuoto. In questa operazione occorre non eccedere col riscaldamento, giacchè l'acido deidrogenato nuovamente formatosi, al pari dell'acido sedanolico, può trasformarsi nella rispettiva anidride per idrolisi del suo sale sodico. Questo fatto si avverte agevolmente per l'odore di sedano svolgentesi dai liquidi troppo riscaldati, odore che come già si è detto è caratteristico delle anidridi di questi acidi tanto saturi, che non idrogenati.

Abbiamo già fatto notare, nell'introduzione di questa memoria, che l'ossidazione del nostro ossiacido si svolge secondo due vie ben distinte; una di esse conduce direttamente all'acido aramatico ossiamilbenzoico, per semplice deidrogenazione e senza rottura del nucleo ciclico. L'altra via porta, colla completa distruzione della molecola, alla formazione di acidi grassi; quest'ultimo processo è però di ordine secondario e non si svolge che sopra una parte relativamente piccola del prodotto sottoposto alla reazione. Descriveremo qui partitamente le esperienze che ci hanno condotto al riconoscimento delle sostanze già citate in questa sommaria esposizione del processo ossidante.

1° Acido o-ossiamilbenzoico (2^1-pentilolfenmetiloico) e butilftalide.

Il liquido acquoso proveniente dall'ossidazione or ora descritta, filtrato e concentrato con cura, come si è detto, si raffredda energicamente con ghiaccio e si neutralizza colla quantità esattamente necessaria di acido solforico diluito. Si produce per tal modo un precipitato molle, butirroso, che non tarda a rapprendersi in una massa cristallina che si separa facilmente per filtrazione dal liquido acquoso; essa è totalmente costituita dall'acido aromatico sopra citato. Nelle acque madri rimangono sciolti gli acidi grassi; si conservano adunque per la separazione di questi ultimi che si eseguisce nel modo indicato più avanti.

L'acido aromatico, nella sua qualità di ossiacido, si cambia con grandissima facilità nel lattone rispettivo, la butilftalide, specialmente in presenza di traccio di acido solforico; anzi a noi è accaduto di trovare il prodotto cristallino raccolto come si è detto e lavato, cangiato in una massa molle e in certi punti oleosa, per

averlo lasciato così in essicatore durante una notte. Quindi è della massima importanza lo sciogliere il prodotto immediatamente dopo la filtrazione, in etere, il lavare la soluzione eterea con acqua per alcune volte, e l'essiccare accuratamente con cloruro di calcio.

Per riavere l'acido si concentra alquanto lo sciolto etereo nel vuoto, e si diluisce con etere petrolico. Si ha così una massa cristallina bianchissima che si purifica ripetendo alcune volte la precipitazione dalla soluzione eterea con ligroino. In queste operazioni una parte dell'acido rimane nel solvente in forma lattonica. L'acido puro è in aghetti raggruppati, incolori fondenti a 71°-72°.

Analisi:

I. Gr. 0,0962 di sostanza diedero gr. 0,2447 di CO_2 e gr. 0,0700 di H_2O.

II. Gr. 0,1784 di sostanza diedero gr. 0,4502 di CO_2 e gr. 0,1292 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{12}H_{16}O_3$
	I.	II.	
C	69,37	68,83	69,23
H	8,09	8,05	7,69 .

L'acido o-ossiamilbenzoico non è intaccato dal parmanganato in soluzione alcalina a freddo. È facilmente solubile in etere, benzolo ed etere acetico; insolubile nell' etere petrolico. Anche allo stato puro si trasforma lentamente in butilftalide.

Sale argentico. Si preparò sciogliendo una piccola quantità di acido puro nella ammoniaca diluita in modo da avere una soluzione quasi neutra. Si filtrò e si aggiunse nitrato d' argento nella quantità necessaria. Precipitato bianco caseoso non totalmente insolubile nell'acqua.

Analisi:

I. Gr. 0,1964 di sale diedero gr. 0,3300 di CO_2 e gr. 0,0913 di H_2O.

II. Gr. 0,3088 di sale diedero gr. 0,1052 di argento metallico.

In 100 parti:

	Trovato I.	Trovato II.	Calcolato per $C_{12}H_{15}AgO_3$
C	45,82	— —	45,71
H	5,16	— —	4,76
Ag	— —	34,06	34,28 .

Butilftalide. Non abbiamo avuto alcun bisogno di prepararci espressamente questo interessànte derivato dell' ossiacido ora descritto, giacchè durante le manipolazioni se ne forma sempre, malgrado ogni cautela. È un olio incoloro denso che si estrae e si essica in soluzione eterea. Distilla tutto tra 177^0-178^0 alla pressione di 15 mm.

Analisi :

Gr. 0,2262 di sostanza hanno dato gr, 0,6242 di CO_2 e gr. 0,1579 di H_2O.

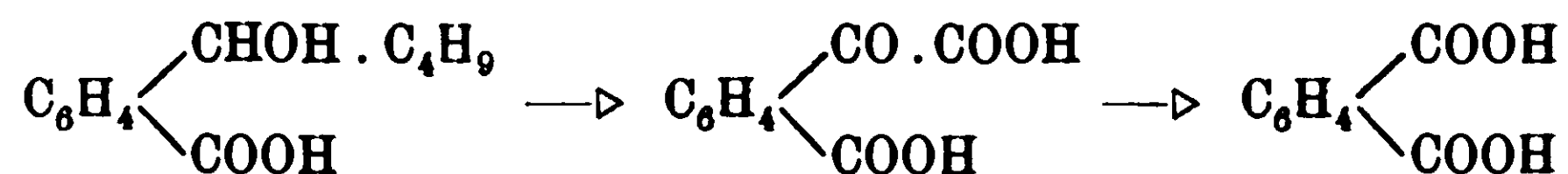
In 100 parti :

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{14}O_2$
C	75,31	75,79
H	7,75	7,37 .

Questa ftalide ha odore ben marcato di sedano, specialmento a forte diluzione, e traente piuttosto al dolciastro : in ciò differisce dalla sedanolide.

Il rendimento in acido ossiamilbenzoico e butilftalide è assai soddisfacente. Da 25 gr. di sedanolide noi abbiamo avuto circa 19 gr. di butilftalide greggia.

Ossidazione dell' acido o-ossiamilbenzoico con $KMnO_4$. Già si è detto che quest'acido è stabile a freddo col permanganato in soluzione alcalina. Ma riscaldando a b. m. l' ossidazione si compie lentamente, e l'acido alcoolico passando per l'acido chetonico fenilgliossilcarbonico, si trasforma, con formazione di acido acetico e formico nell'acido ftalico. Questo passaggio è rappresentato negli schemi seguenti :

$$C_6H_4\begin{cases} CHOH\,.\,C_4H_9 \\ COOH \end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases} CO\,.\,COOH \\ COOH \end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$$

La ossidazione fu eseguita nel modo seguente: 3 gr. di butilftalide furono saponificati con potassa in soluzione acquosa di circa 75 cc. Il liquido alcalino mantenuto caldo in un bagno maria bollente, fu trattato con una soluzione di permanganato potassico al 5 % fino a persistenza del colore. Se ne consumarono così 350 cc. Si filtrò e il filtrato concentrato fu sottoposto a ripetute estrazioni con etere dopo acidificazione con acido solforico diluito. Per evaporazione dell'etere si ebbe un residuo oleoso denso, disseminato di cristalli che furono separati per filtrazione alla pompa, e purificati cristallizzandoli dall'acqua. Il prodotto così ottenuto ha il punto di fusione 208°, e le proprietà dell'acido ftalico.

Analisi:

Gr. 0,1526 di sostanza diedero gr. 0,3244 di CO_2 e gr. 0,0541 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_6O_4$
C	57,96	57,84
H	3,94	3,62 .

Dalla parte sciropposa separata dall'acido ftalico, la quale per lungo stare in essiccatore si rapprende anch'essa in cristalli, separammo l'acido fenilgliossilcarbonico nel modo seguente: Sciogliemmo il residuo denso nell'acido acetico e lo facemmo bollire con una soluzione acetica di fenilidrazina; versando la massa in acqua si produsse un precipitato giallo chiaro, cristallino che venne purificato cristallizzandolo dall' alcool. Si ha così il fenilidrazone in aghi incolori fondenti a 114° e identici col corrispondente derivato ottenuto da Henriquez [1] dall' acido carbossifenilgliossilico.

Analisi:

Gr. 0,1640 di sostanza diedero cc. 14,4 di azoto alla temp. di 13° e la pressione di mm. 760.

In 100 parti:

[1] Berl. Ber. 21, pag. 1609.

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{12}N_2O_5$
N	10,38	10,53.

2° Prodotti di scissione dell' acido sedanolico.

Il liquido acquoso separato per filtrazione dall' acido ossiamilbenzoico (V. pag. 360) contiene come si è detto i prodotti alifatici di scissione dell' ossiacido primitivo. Nell' esame delle sostanze contenute in questo liquido, abbiamo incontrato notevoli difficoltà, cagionate specialmente dalla presenza di un acido oleoso, che non abbiamo potuto in nessun modo identificare. Fenomeni affatto analoghi ha incontrato anche il Baeyer nell' ossidazione dell' acido Δ^2-tetraidroftalico ([1]).

Acido valerianico normale. Il filtrato acido di cui si è fatto menzione or ora, fu neutralizzato e concentrato; poi acidificato nuovamente fu distillato a vapore, onde separare gli acidi volatili. Nel distillato, che aveva reazione acida passò anche un poco di butilftalide, derivante di certo da traccio di acido ossiamilbenzoico sciolte nel liquido. Per eliminarla, neutralizzammo il liquido con carbonato sodico, filtrammo e distillammo a vapore dopo averi di nuovo acidificato. Il liquido distillato, neutralizzato con carbonato di calcio e concentrato lasciò depositare il valerianato d calcio. Le analisi seguenti provano che anche in questo caso l'acido isolato è il valerianico normale.

Analisi:

Gr. 0,5406 di sale seccato su cloruro di calcio perdettero a 100° gr. 0,0380 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{18}O_4Ca + H_2O$
H_2O	7,03	6,92

Analisi:

Gr. 0,3064 di sale essiccato a 100° diedero per calcinazione grammi 0,0724 di CaO.

([1]) Ann. d. Chem. 258, pag. 201.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{18}O_4Ca$
Ca	16,82	16,53.

Acidi ossalico e succinico. Il residuo che rimane dopo la distillazione dell' acido valerianico venne ripetutamente estratto con etere. La parte estratta si presenta, dopo eliminazione del solvente, come un sciroppo giallo chiaro, denso, che abbandonato a sè depone lentamente dei cristalli. Raccogliemmo e separammo facilmente questi ultimi dalla parte sciropposa per filtrazione alla pompa. Li sciogliemmo quindi in acqua, neutralizzammo con ammoniaca e precipitammo con cloruro di calcio e acido acetico. Si separa così l' ossalato di calcio. Nelle acque madri rimane l' acido succinico che separammo acificando il liquido con acido solforico diluito ed estraendo ripetutamente con etere. L' estratto etereo sciolto in poca acqua e bollito con carbone animale si depone in cristalli incolori fondenti a 184°-185° e aventi tutte le proprietà dell' acido succinico.

Acido glutarico normale. Il liquido sciropposo da cui furono separati gli acidi ossalico e glutarico per filtrazione non è totalmente solubile nel carbonato sodico. Potemmo così eliminare una parte delle impurezze per semplice filtrazione. Rimesso in libertà l' acido nel liquido filtrato, per mezzo dell' acido solforico diluito, esso si separò nuovamente in forma oleosa non totalmente solubile in poca acqua. Senza tener conto di questo fatto abbiamo senz' altro salificato con idrato di bario, togliendo l' eccesso con anidride carbonica e filtrando. Concentrando il liquido limpido si separò una parte salina poco solubile, molle, che separammo. Per ulteriore concentrazione si deposita la parte salina più solubile, ben cristallizzata. Questa sostanza si scioglie e cristallizza bene dall'acqua, da cui si separa in aghi grossi incolori. Corrisponde al sale baritico dell' acido glutarico normale che cristallizza con 5 molecole di acqua ed è facilmente solubile nell' acqua (1).

(1) Beilsten. Handb. d. Chem. 8 Aufl. Bd. I, pag. 667.

Analisi:

Gr. 0,7776 di sale essiccato sul cloruro di calcio perdettero a 100° gr. 0,1842 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_5H_6BaO_4 + 5H_2O$
H_2O	23,70	25,2

Analisi:

Gr. 5934 di sale essiccato a 100° diedero gr. 0,4288 di $BaCO_3$.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_5H_6BaO_4$
Ba	50,25	50,2

In causa della piccola quantità di sostanza disponibile, non abbiamo potuto stabilire nulla di certo intorno alla natura dell'acido oleoso che dà il sale di bario poco solubile menzionato più sopra.

VII.

Potere rifrangente e rotatorio della sedanolide.

Il prof. Nasini, dell' Università di Padova, ha eseguito dietro nostra domanda, alcune determinazioni intorno al potere rifrangente e rotatorio della sedanolide; i risultati sono perfettamente concordi coi dati risultanti dai calcoli basati sulla costituzione da noi stabilita per quell' anidride lattonica.

Potere rifrangente. Le determinazioni non si poterono eseguire per la riga $H\gamma$, perchè le letture si fanno male; si poterono eseguire invece le misure seguenti, tutte a 24°,5.

$$\mu_{H\alpha} = 1.48924$$
$$\mu_D = 1.49234$$
$$\mu_{H\beta} = 1:50005.$$

Per la riga $H\alpha$ tenendo conto della densità della sedanolide che è

$$d^{24°.5} = 1.03833$$

e facendo uso della formola di Gladstone e Dale

$$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 0.47064$$

si ha, essendo $C_{15}H_{18}O_2 = 194$,

$$P\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = \underline{91.30.}$$

Il valore calcolato per la refrazione molecolare della sedanolide (tenendo conto della presenza di un doppio legame, e del modo di collegamento dell'ossigeno), è

$$\underline{92.00.}$$

Adoperando la formola di Lorenz e Lorentz, si ha pure una concordanza grandissima fra il calcolo e l'esperienza; infatti si trova:

$$\frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 0.27808 \text{ e } P\frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 53.95$$

Valore calcolato $\underline{54.12.}$

Potere rotatorio. La determinazione del potere rotatorio fu eseguita alla temperatura di 26°,6. In queste condizioni la densità del lattone è

$$d^{26°.5} = 1.03738.$$

La deviazione prodotta da uno strato di sostanza pura dello spessore di mm. 49,95 era per la luce gialla del sodio

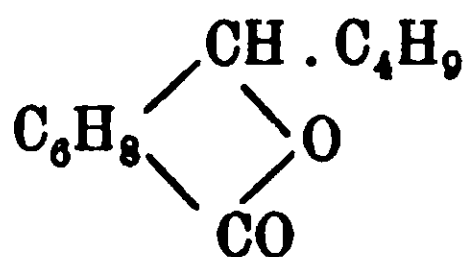
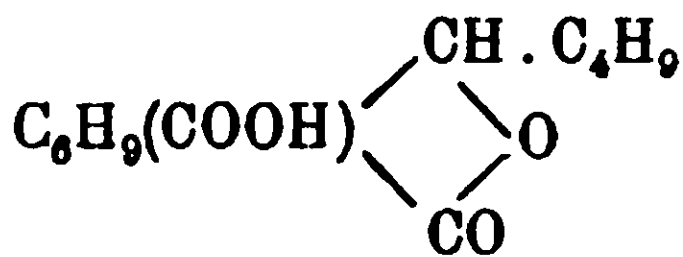
$$\alpha = -12,26.$$

Il potere rotatorio specifico si calcola quindi:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha . 100}{Ld} = -23.66$$

Azione del cianuro potassico sulla sedanolide. Come lattone non

saturo la sedanolide doveva addizionare l' acido cianidrico, secondo la reazione scoperta da J. Bredt e J. Kallen (1). Si doveva così avere il nitrile saturo corrispondente. Così avviene appunto, e anzi noi non ci siamo fermati al nitrile ma abbiamo senz' altro proceduto alla saponificazione ottenendo il rispettivo acido idrosedanolidcarbonico. Non abbiamo mai potuto avere l' acido dicarbonico giacchè esso passa immediatamente allo stato di anidride come accade per l' alantolattone.

$$C_6H_8\begin{cases} CH . C_4H_9 \\ \quad\quad \rangle O \\ CO \end{cases} \quad , \quad C_6H_9(COOH)\begin{cases} CH . C_4H_9 \\ \quad\quad \rangle O \\ CO \end{cases}$$

sedanolide acido idrosedanolidcarbonico

Non ci siamo addentrati nello studio della costituzione dell'acido lattoncarbonico per mancanza di materiale, e perchè anche nostro scopo principale era quello di dimostrare che la sedanolide si comporta come gli altri lattoni non saturi.

Abbiamo fatto bollire 5 gr. di sedanolide con 2 gr. di cianuro potassico sciolto in 100 cc. di alcool, per alcuni giorni a b. m. e dopo aver aggiunto un poco di potassa caustica abbiamo continuato a riscaldare per due giorni onde saponificare il nitrile. Distillato l' alcool, si separò un sapone colorato giallo chiaro che fu scomposto con acido solforico diluito; si estrasse poi con etere il liquido acido. La parte solubile in etere rimane, dopo evaporazione del solvente in forma di residuo oleoso parzialmente solubile nel carbonato sodico. Ciò che non si scioglie è sedanolide inalterata. Il nuovo acido lattonico si ricava dalla soluzione alcalina liberata dalla sedanolide, per acidificazione e estrazione con etere; esso è una sostanza densa che può esser essiccata senza perdere l' aspetto vetroso amorfo. Anche dopo una purificazione con carbone animale in ambiente alcalino, non si ha che in forma di massa gommosa incristallizzabile. Ne abbiamo quindi preparato il sale argentico che si ottiene in forma di precipitato voluminoso bianco, precipitando la soluzione ammoniacale neutra dell' acido con nitrato d' argento. Analizzammo questo sale.

(1) Ann. d. Chemie, 293, pag. 352.

Analisi:

I. Gr. 0,3392 di sostanza diedero gr. 0,5540 di CO_2 e gr. 0,1718 di H_2O.

II. Gr. 0,6846 di sostanza diedero gr. 0,2102 di Ag metallico.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{13}H_{19}AgO_4$
	I.	II.	
C	44,54	— —	44,95
H	5,63	— —	5,47
Ag	— —	30,70	31,12.

Bologna, marzo 1898.

Prodotti di condensazione dagli eteri ortoformico ed acetondicarbonico;

di G. ERRERA.

(Giunta il 20 giugno 1898).

Nelle sue ricerche sull'azione dell'etere ortoformico sugli eteri di acidi β-chetonici Claisen [1] dimostrò che essa può procedere in due modi diversi a seconda che si adopera quale agente di condensazione il cloruro di acetile, ovvero l'anidride acetica. Nel primo caso avviene lo scambio tra l'ossigeno del carbonile e due gruppi etossilici dell'etere ortoformico, nel secondo si formano derivati ossimetilenici, per eliminazione di due molecole d'alcool a spese dell'idrogeno metilenico appartenente all'etere d'acido chetonico, e di due gruppi etossilici dell'etere ortoformico.

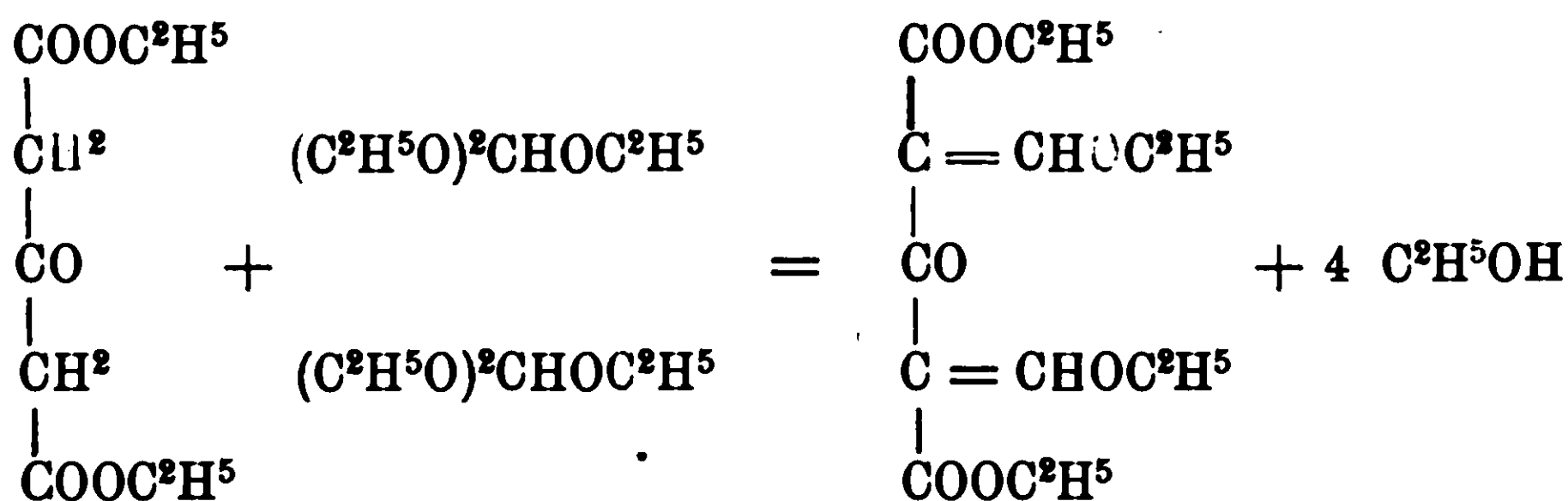
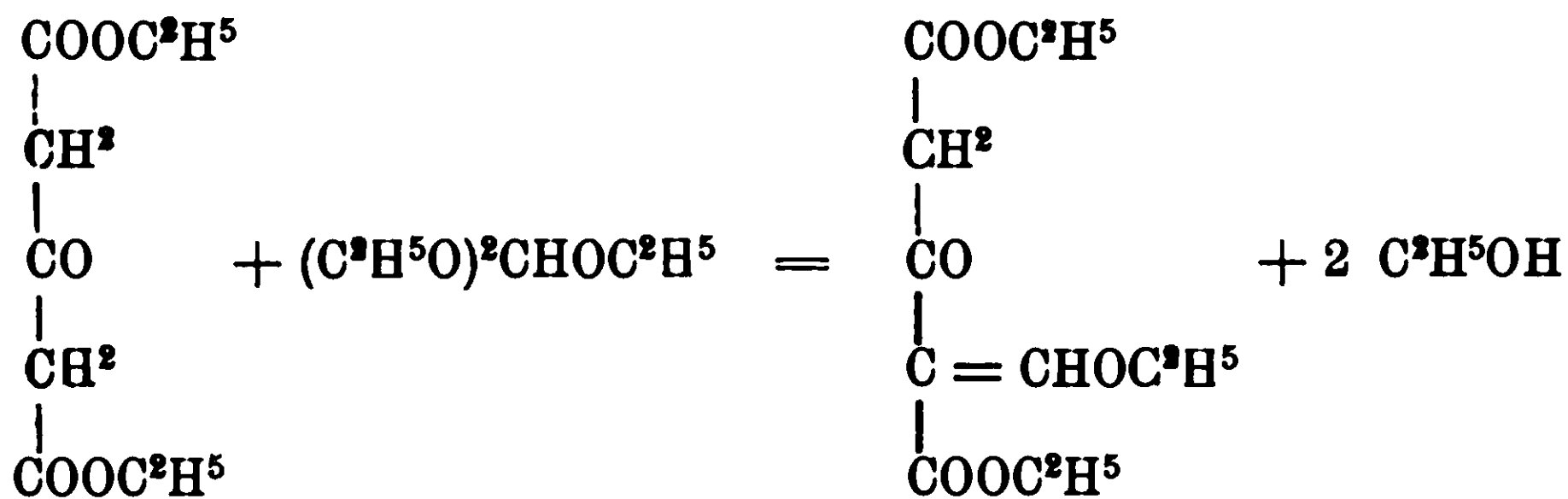
La prima reazione fu già da Claisen [2] stesso applicata all'etere acetondicarbonico, la seconda no, e a me parve prezzo dell'opera farne lo studio, contenendo il detto etere due gruppi metilenici capaci di reagire facilmente, e potendosi quindi prevedere la formazione di prodotti interessanti. Benchè non sia ancora riuscito

(1) Liebig's Ann. 297, 1.

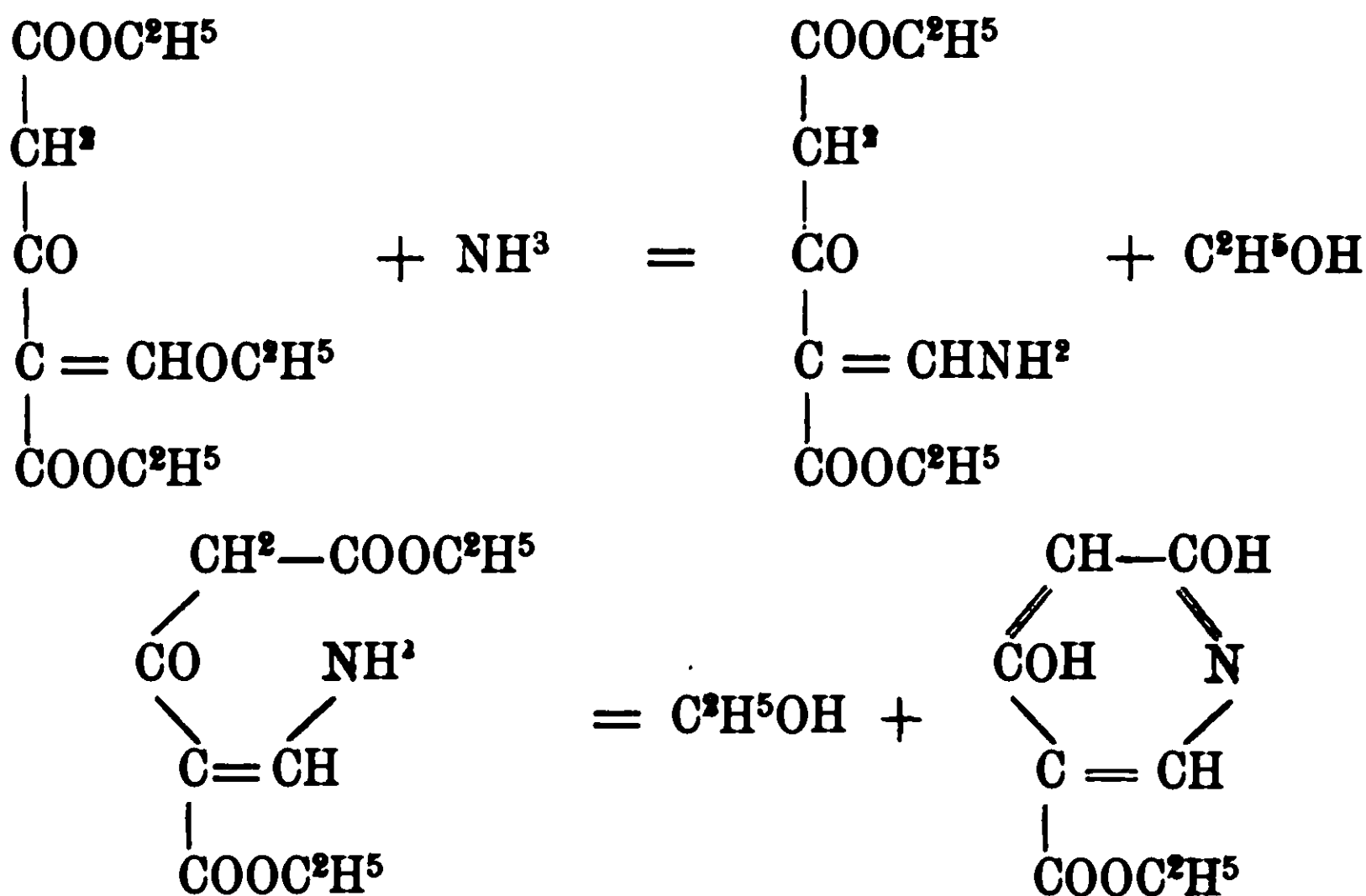
(2) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1005.

ad isolare i prodotti primarî della reazione, pure i derivati che se ne ottengono per azione dell' ammoniaca inducono a ritenere che la condensazione degli eteri ortoformico ed acetondicarbonico per opera dell'anidride ecetica avvenga secondo le equazioni:

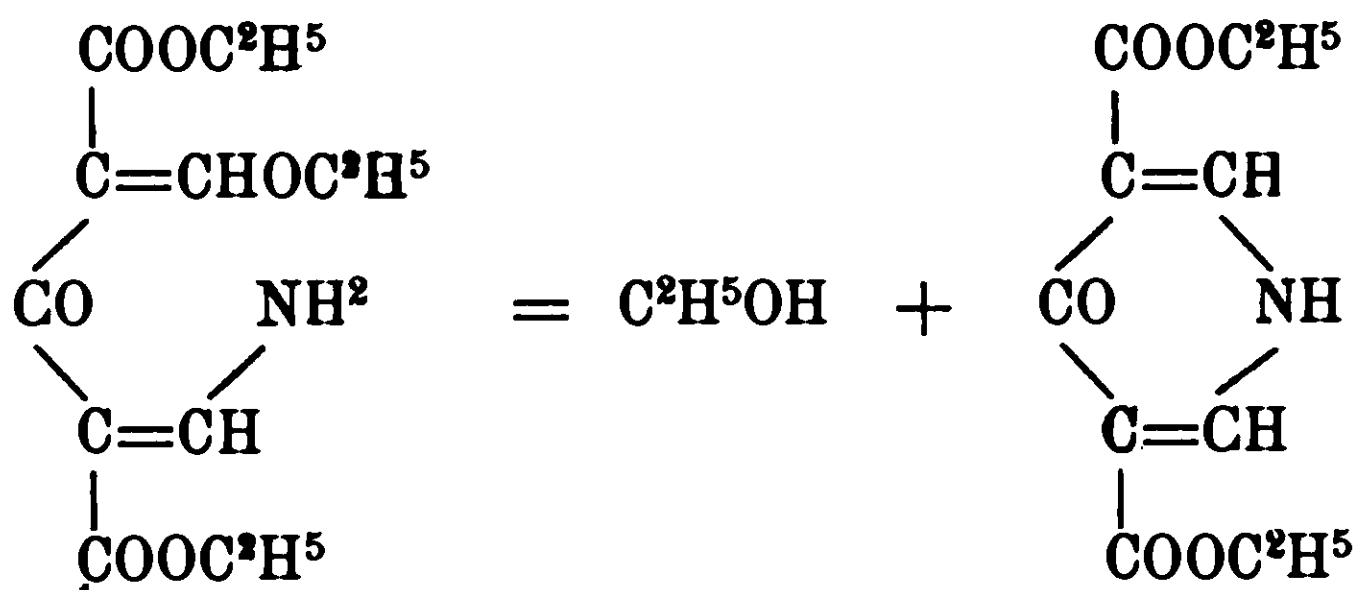
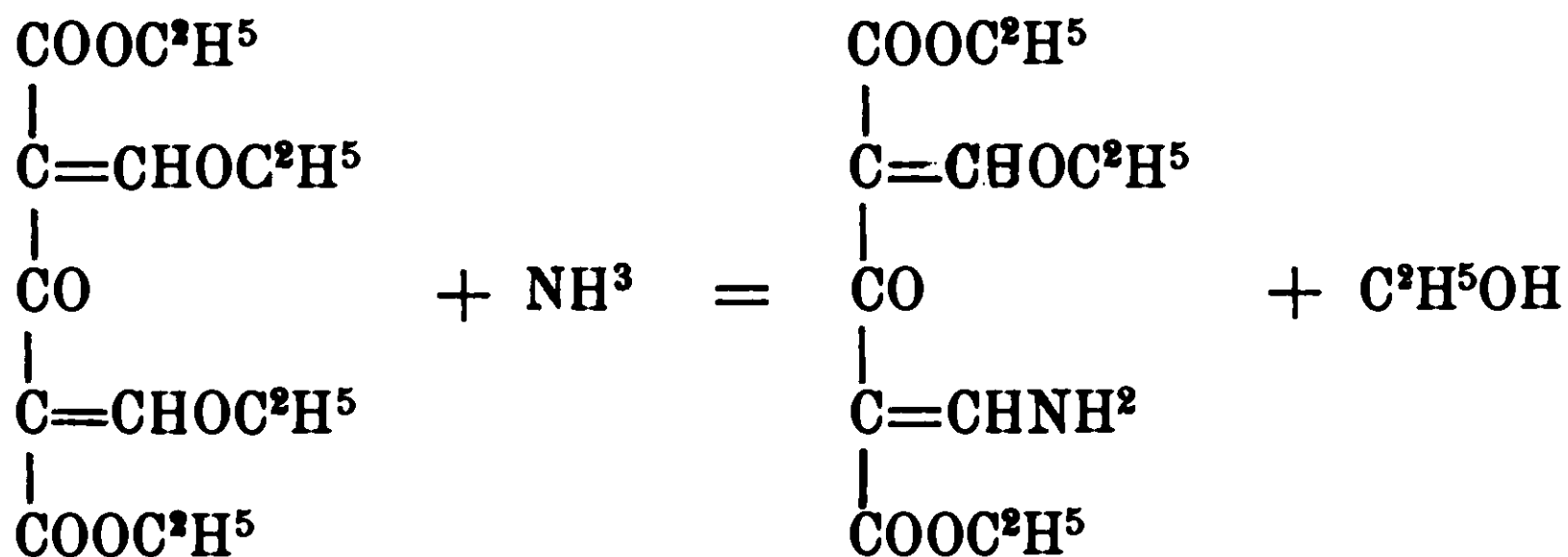
$$
\begin{array}{l}
COOC^2H^5 \\
| \\
CH^2 \\
| \\
CO \\
| \\
CH^2 \\
| \\
COOC^2H^5
\end{array}
+ (C^2H^5O)^2CHOC^2H^5 =
\begin{array}{l}
COOC^2H^5 \\
| \\
CH^2 \\
| \\
CO \\
| \\
C = CHOC^2H^5 \\
| \\
COOC^2H^5
\end{array}
+ 2\ C^2H^5OH
$$

$$
\begin{array}{l}
COOC^2H^5 \\
| \\
CH^2 \\
| \\
CO \\
| \\
CH^2 \\
| \\
COOC^2H^5
\end{array}
+
\begin{array}{l}
(C^2H^5O)^2CHOC^2H^5 \\
\\
(C^2H^5O)^2CHOC^2H^5
\end{array}
=
\begin{array}{l}
COOC^2H^5 \\
| \\
C = CHOC^2H^5 \\
| \\
CO \\
| \\
C = CHOC^2H^5 \\
| \\
COOC^2H^5
\end{array}
+ 4\ C^2H^5OH
$$

L'etere etossimetilenacetondicarbonico che si forma in virtù della prima reazione, in presenza di ammoniaca si trasforma probabilmente nell'etere amidometilenacetondicarbonico, e questo prodotto intermedio, neppur esso isolato, dà origine perdendo una molecola d'alcool a un composto a catena chiusa, l'etere 2,4-diossipiridin-5-carbonico

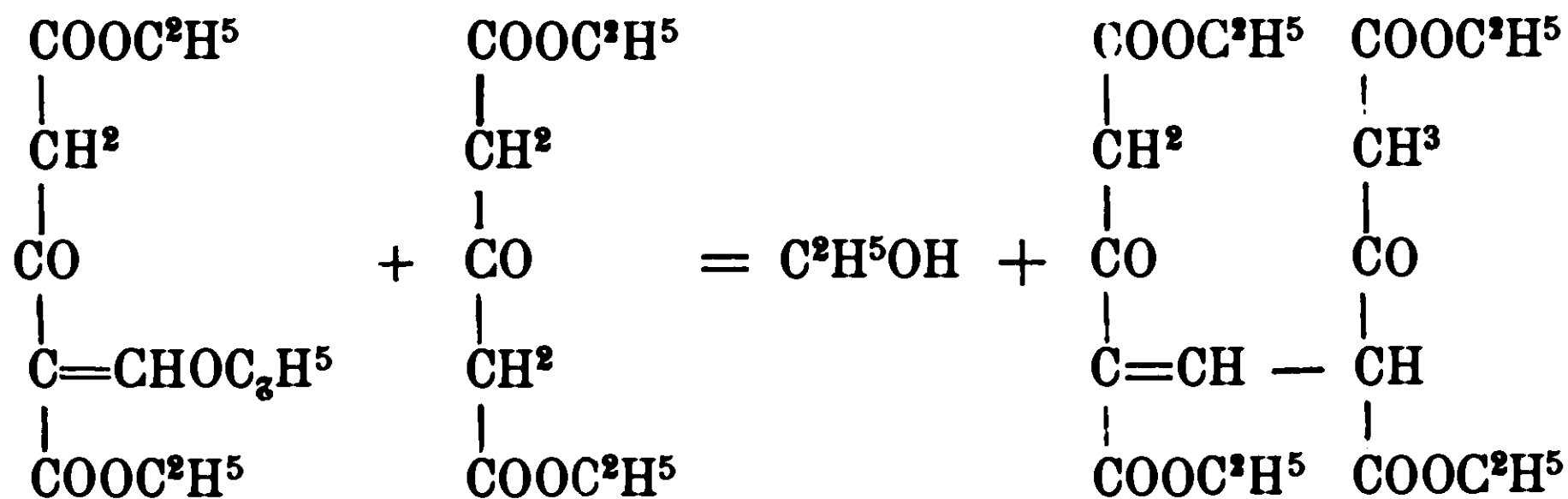
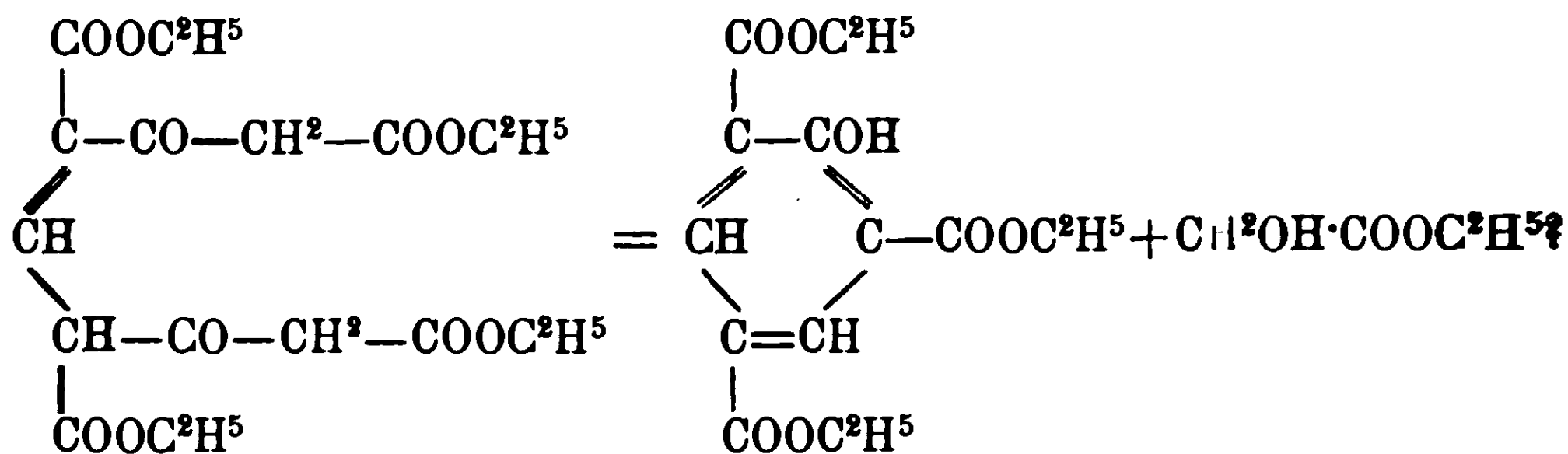
$$
\begin{array}{l}
COOC^2H^5 \\
| \\
CH^2 \\
| \\
CO \\
| \\
C = CHOC^2H^5 \\
| \\
COOC^2H^5
\end{array}
+ NH^3 =
\begin{array}{l}
COOC^2H^5 \\
| \\
CH^2 \\
| \\
CO \\
| \\
C = CHNH^2 \\
| \\
COOC^2H^5
\end{array}
+ C^2H^5OH
$$

$$
\begin{array}{c}
CH^2{-}COOC^2H^5 \\
/ \qquad\qquad \\
CO \qquad NH^2 \\
\diagdown \qquad / \quad \\
C{=}CH \\
| \\
COOC^2H^5
\end{array}
= C^2H^5OH +
\begin{array}{c}
CH{-}COH \\
/\!/ \qquad \diagdown\!\diagdown \\
COH \qquad N \\
\diagdown \qquad / \\
C = CH \\
| \\
COOC^2H^5
\end{array}
$$

Nello stesso modo dall' etere dietossimetilenacetondicarbonico si forma l'etere 4-piridon-3,5-dicarbonico, poichè, come verrà dimostrato in seguito nella parte sperimentale, la eliminazione d'alcool avviene tra due gruppi etossimetilenici, non tra un gruppo etossimetilenico ed uno carbossietilico

$$
\begin{array}{l}
COOC^2H^5 \\
| \\
C{=}CHOC^2H^5 \\
| \\
CO \\
| \\
C{=}CHOC^2H^5 \\
| \\
COOC^2H^5
\end{array}
\quad + NH^3 = \quad
\begin{array}{l}
COOC^2H^5 \\
| \\
C{=}CHOC^2H^5 \\
| \\
CO \\
| \\
C{=}CHNH^2 \\
| \\
COOC^2H^5
\end{array}
\quad + C^2H^5OH
$$

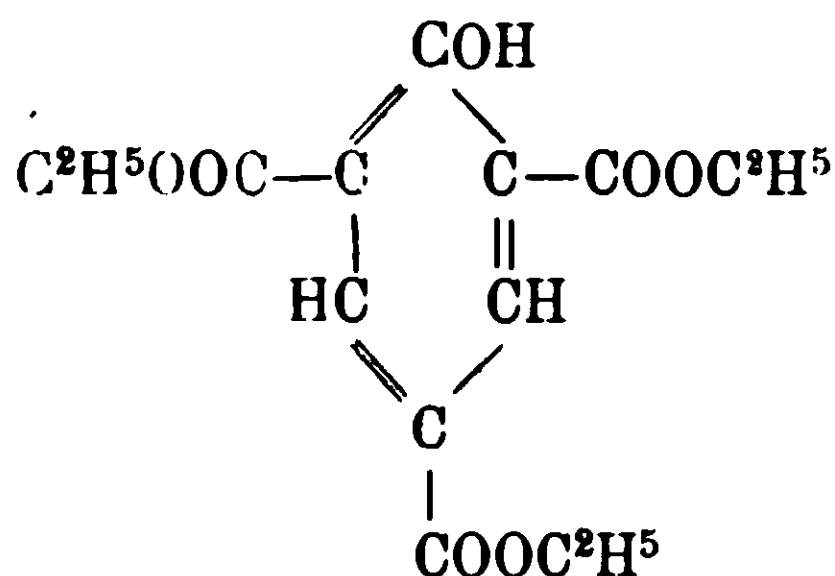
$$
\begin{array}{ccc}
 & COOC^2H^5 & \\
 & | & \\
 & C{=}CHOC^2H^5 & \\
/ & & \\
CO & & NH^2 \\
\backslash & & / \\
 & C{=}CH & \\
 & | & \\
 & COOC^2H^5 &
\end{array}
\quad = C^2H^5OH + \quad
\begin{array}{ccc}
 & COOC^2H^5 & \\
 & | & \\
 & C{=}CH & \\
/ & & \backslash \\
CO & & NH \\
\backslash & & / \\
 & C{=}CH & \\
 & | & \\
 & COOC^2H^5 &
\end{array}
$$

Finalmente l'etere etossimetilenacetindicarbonico reagisce sopra una molecola d'etere acetindicarbonico formando come prodotto intermedio non isolato un 1,5-dichetone, l'etere metenil-bis-acetindicarbonico, il quale alla sua volta per condensazione interna ed eliminazione del gruppo $- CH^2 . COOC^2H^5$ in forma non determinata (forse etere dell' acido glicolico) dà origine all' etere ossitrimesinico

$$
\begin{array}{l}
COOC^2H^5 \\
| \\
CH^2 \\
| \\
CO \\
| \\
C{=}CHOC_2H^5 \\
| \\
COOC^2H^5
\end{array}
\quad + \quad
\begin{array}{l}
COOC^2H^5 \\
| \\
CH^2 \\
| \\
CO \\
| \\
CH^2 \\
| \\
COOC^2H^5
\end{array}
\quad = C^2H^5OH + \quad
\begin{array}{lcl}
COOC^2H^5 & & COOC^2H^5 \\
| & & | \\
CH^2 & & CH^3 \\
| & & | \\
CO & & CO \\
| & & | \\
C{=}CH & - & CH \\
| & & | \\
COOC^2H^5 & & COOC^2H^5
\end{array}
$$

```
COOC²H⁵                              COOC²H⁵
|                                    |
C—CO—CH²—COOC²H⁵                     C—COH
/                                   //    \\
CH                           =    CH      C—COOC²H⁵+CH²OH·COOC²H⁵?
\                                   \    /
CH—CO—CH²—COOC²H⁵                    C=CH
|                                    |
COOC²H⁵                              COOC²H⁵
```

Ad ogni 50 gr. di etere acetondicarbonico (una molecola) si aggiungeva 51 gr. di anidride acetica (due molecole) e 37 gr. di etere ortoformico (una molecola) ed il miscuglio si fa bollire a ricadere per circa un'ora.

Subito dopo dal liquido che si è colorato in rosso scuro si distilla via tutto ciò che passa al disotto di 140⁰ (etere ed acido acetico), ed al residuo freddo si aggiunge ammoniaca iu soluzione acquosa concentrata. Con notevole innalzamento di temperatura si forma da principio un liquido limpido, che si va poco a poco intorbidendo per la separazione d'una sostanza gialla, finchè finisce per rapprendersi in una poltiglia cristallina. Dopo alcune ore, quando cioè si è sicuri che la reazione sia avvenuta completamente, si separa alla pompa la sostanza solida, la si sospende in acqua e si acidifica con acido cloridrico; si forma un precipitato rossastro che vien raccolto, lavato con acqua fredda, disseccato e cristallizzato dalla benzina che la separa in due porzioni, l' una difficilmente, l' altra assai facilmente solubile.

Etere trietilico dell'acido ossitrimesinico.

```
                 COH
               //   \
C²H⁵OOC—C             C—COOC²H⁵
        |             ||
        HC            CH
          \\         /
               C
               |
            COOC²H⁵
```

La sostanza facilmente solubile nella benzina rimane nelle acque madri donde si è separata l'altra, e si ottiene, svaporato del tutto il solvente, come uuo sciroppo rosso scuro che per raffreddamento solidifica quasi completamente. Per ripetute cristallizzazioni dell'alcool risultano degli aghi bianchi fondenti a 83° la cui composizione, il cui peso molecolare (determinato col metodo ebullioscopico in soluzione benzinica) e tutte le altre proprietà non lascian alcun dubbio che il composto da me ottenuto è identico all'etere ossitrimesinico preparato da Ost [1] eterificando l'acido con alcool ed acido cloridrico.

Infatti:

I. Da gr. 0,3215 risultarono gr. 0,1705 d'acqua e gr. 0,6896 d'anidride carbonica.

II. Da gr. 0,3100 risultarono gr. 0,1657 d'acqua e gr. 0,6608 d'anidride carbonica.

III. Da gr. 0,2622 risultarono gr. 0,1383 d'acqua e gr. 0,5595 d'anidride carbonica.

Gr. 4,12 disciolti in 100 di benzina ne innalzarono il punto di ebollizione di 3°,36.

E su cento parti:

	Trovato			Calcolato per $C^{15}H^{18}O^{7}$
	I.	II.	III.	
C	58,49	58,13	58,17	58,06
H	5,89	5,94	5,86	5,81
O	35,62	35,93	35,97	36,13
P.m.		306		310

Dall'etere trietilico per ebollizione colla quantità equimolecolare di idrato sodico fu ottenuto l'etere bietilico le cui proprietà coincidono con quelle del composto ottenuto collo stesso metodo da Ost. La sua analisi diede:

Da gr. 0,2474 risultarono gr. 0,1189 d'acqua e gr. 0,4713 di anidride carbonica.

[1] J. für prak. Chem. [2], 14, 93.

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C^{12}H^{14}O^{7}+H^{2}O$
C	51,95	52
H	5,34	5,33
O	42,71	42,67

Finalmente facendo bollire l'etere trietilico con un eccesso di idrato potassico e precipitando la soluzione non troppo diluita con acido cloridrico, si ottiene un ossitrimesinato acido di potassio, che non è compreso tra i sali descritti da Ost, solubile in acqua ed in alcool e che cristallizza dall'acqua alcoolica in lunghi aghi bianchi setacei contenenti acqua di cristallizzazione. Il sale a 130° è del tutto disidratato, ed in quelle condizioni diede all'analisi i seguenti risultati:

Da gr. 0,2649 si ebbero gr. 0,0506 d'acqua e gr. 0,3964 di anidride carbonica.

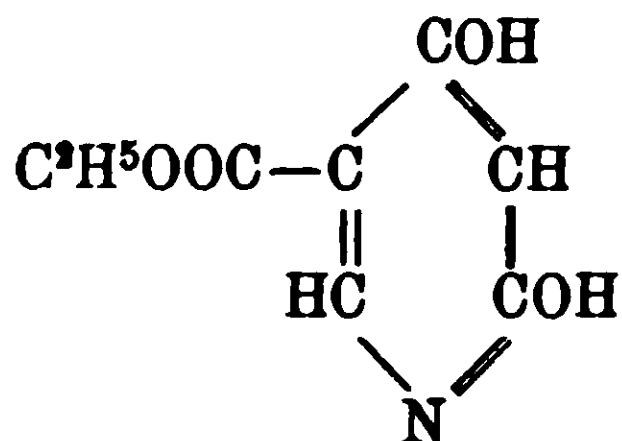
Da gr. 0,1379 si ottennero gr. 0,0454 di solfato potassico.

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C^{9}H^{5}KO^{7}$
C	40,81	40,91
H	2,12	1,90
K	14,76	14,77
O	42,31	42,42

Lo stesso etere trietilico risulta, senza bisogno di aggiungere ammoniaca, quando si distilli sotto pressione minore dell'atmosferica il prodotto greggio della condensazione tra gli eteri ortoformico ed acetindicarbonico. Si svolge gran quantità di gaz, nel pallone rimane un abbondante residuo catramoso e nel recipiente si raccoglie un liquido che distilla oltre i 250°, e che lascia depositare per raffreddamento l'etere ossitrimesinico cristallizzato.

Etere 2,4-diossipiridin-5-carbonico
(diossinicotinico).

```
              COH
             /   \
C²H⁵OOC—C         CH
         ||       |
        HC        COH
          \      //
             N
```

La sostanza difficilmente solubile in benzina venne criscallizzata ripetutamente dall' alcool e dall' acqua con l' aggiunta di carbone animale pria ad averla perfettamente incolora. Dall' acqua si deposita in aghi splendenti appiattiti, dalla benzina in laminette dall'alcool in cristalli più brevi e più grossi, fonde a 213° decomponendosi. L'analisi diede i seguenti numeri:

Da gr. 0,3111 risultarono gr. 0,1429 d'acqua e gr. 0,6012 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2672 si svilupparono cmc. 17,8 d'azoto alla temperatura di 17° ed alla pressione ridotta a zero di 754,2 mm.

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C^8H^9NO^4$
C	52,70	52,46
H	5,11	4,92
N	7,69	7,65
O	34,50	34,97

L'etere 2,4-diossipiridin-5-carbonico (¹) è poco solubile nell'acqua e nella benzina, più facilmente nell'alcool. Negli acidi concentrati e nelle basi anche diluite si discioglie facilmente, dando origine ai sali corrispondenti; i sali cogli acidi sono però poco stabili e vengono decomposti da molta acqua con separazione dell'etere.

(¹) Nel formalare questo composto, come gli altri analoghi, ho prescelta la forma biossidrilica, senza però pretendere di averla dimostrata di fronte alla bichetonica od alla mista chetoossidrilica. Del resto è noto che simili sostanze presentano il fenomeno della tautomeria e che quindi non si riesce spesso a fissare una formula di struttura unica.

La *combinazione baritica* $(C^8H^8NO^4)^2Ba+6H^2O$ viene precipitata mediante cloruro di bario da una soluzione dell'etere nell'ammoniaca acquosa. Lavata e cristallizzata con cautela dall'acqua calda (la ebollizione con acqua la decompone) la si ottiene sotto forma di fiocchi bianchi cristallini. La sostanza disseccata all'aria diede all'analisi questo risultato:

Gr. 0,4503 perdettero a 150° gr. 0,0782 d'acqua e diedero quiadi gr. 0,1721 di solfato di bario; e su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C^{16}H^{16}N^2O^8Ba+6H^2O$
H^2O	17,37	17,73
Ba	22,47	22,50

Mentre l'etere diossipicolincarbonico di Knövenagel [1] che dovrebbe essere costituito in modo analogo al diossipiridincarbonico da me ottenuto, si comporta di fronte alla idrossilamina come un dichetone, dando esso una diossima, il presente etere nelle stesse condizioni non reagisce. Le soluzioni acquose dell'etere danno con percloruro di ferro una colorazione rosso bruna.

Etere acetildiossimicotinico.

$$C^5H^3NO^2(C^2H^3O)(COOC^2H^5)$$

Esso risulterà dall'etere diossinicotinico facendolo bollire con anidride acetica e scacciando quindi l'eccesso di anidride per riscaldamento in capsula su bagno d'olio di 150–160°. Il residuo solidifica in una massa fibrosa raggiata, che si cristallizza, prima dalia benzina, poi dall'alcool. All'analisi si ebbe:

Da gr. 0,2683 risultarono gr. 0,1239 d'acqua e gr. 0,5249 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2529 risultarono cmc. 13,3 di azoto a 19° ed alla pressione ridotta a zero di 753,8 mm.

E su cento parti:

	Trooato	Calcolato por $C^{10}H^{11}NO^5$
C	53,36	53,33
H	5,13	4,89
N	6,11	6,22
O	35,40	35,56

(1) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 771.

L' etere monacetildiossinicotinico cristallizza dall' alcool in aghi appiattiti, bianchi, splendenti, dalla benzina, in cui è difficilmente solubile, in cristalli piccoli e corti, fonde a 147-148°. Viene disciolto dall'acqua bollente e lentamente saponificato; la saponificazione avviene tosto disciogliendolo in ammoniaca acquosa, gli acidi infatti ne precipitano l' etere diossinicotinico. Anche adoperando un grande eccesso di anidride acetica e prolungando il riscaldamento, non mi è riuscito di preparare un derivato biacetilico.

Etere bromodiossinicotinico.

$$C^5H^3BrNO^2 \cdot COOC^2H^5$$

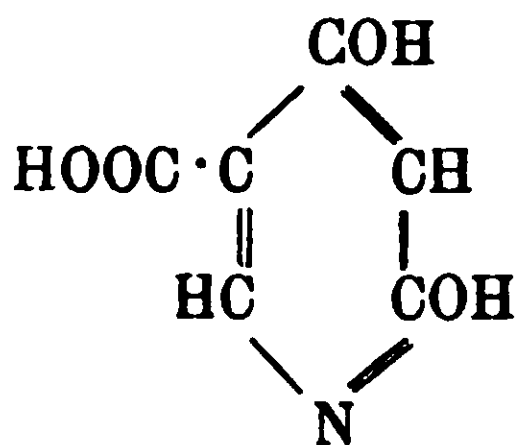
Allorquando si aggiunge acqua di bromo ad una soluzione acquosa fredda dell'etere diossinicotinico, si precipita tosto una sostanza bianca. Si allontana con qualche goccia di soluzione d'acido solforoso l'eccesso di bromo, il precipitato si separa per filtrazione e si cristallizza dall' alcool; si ottengono in tal modo degli aghi duri incolori, che alla luce ingialliscono leggermente, che a 225° circa si anneriscono decomponendosi prima di fondere, che sono insolubili nell'acqua, nella benzina, negli eteri di petrolio, ma vengono facilmente disciolti dagli alcali acquosi.

La analisi diede:

Da gr. 0,2397 si ottennero gr. 0,1727 di bromuro di argento, e su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C^8H^8BrNO^4$
Br	30,62	30,53

Acido 2,4-diossipiridin-5-carbonico (diossinicotinico).

```
           COH
          /   \
HOOC · C       CH
       ||      |
       HC      COH
         \    //
           N
```

Per ottenere quest'acido si fa bollire per alcuni minuti una so-

luzione alcalina dell' etere corrispondente. Per aggiunta di acido cloridrico precipita una sostanza incolora, quasi insolubile nei solventi ordinarî e negli acidi, ma che però per cristallizzazione da una gran quantità di acqua bollente si può ottenere sotto forma di aghi sottilissimi microscopici. Si discioglie anche nell'acido solforico concentrato e ne è riprecipitato dall'acqua, fonde a circa 310°.

La analisi diede:

Da gr. 2769 risultarono gr. 0,0858 d' acqua e gr. 0,4735 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2207 risultarono cmc. 17 di azoto a 23° ed alla pressione ridotta a zero di 762,5 mm,

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C^6H^5NO^6$
C	46,64	46,45
H	3,44	3,23
N	8,76	9,03
O	41,16	41,29

L'acido diossinicotinico, probabilmente per la sua quasi insolubilità nell'alcool, non si eterifica quando lo si sospenda in questo solvente e si faccia passare una corrente di acido cloridrico. L'eterificazione riesce invece partendo dal sale d'argento che si ottiene sotto forma di un precipitato biauco quando si aggiunga nitrato di argento ad una soluzione ammoniacale dell' acido, liberata per ebollizione dell'eccesso di ammoniaca. Detto sale sospeso in alcool e fatto bollire insieme ad ioduro di etile ripristina l'etere già descritto.

Acido bromodiossinicotinico.

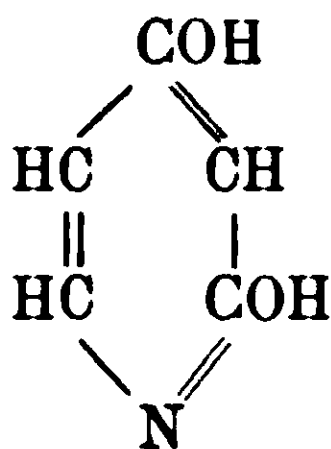
$$C^5H^3BrNO^2 \cdot COOH$$

Lo si prepara dall'etere corrispondente per saponificazione cogli alcali acquosi. È pochissimo solubile nell'acqua, più facilmente nell'alcool, del quale si deposito sotto forma di polvere cristallina che si carbonizza a circa 250° senza fondere. Una determinazione di bromo diede il risultato seguente:

Da gr. 0,2384 si ottennero gr. 0,1913 di bromuro d'argento; e su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C^6H^6BrNO^6$
Br	34,14	34,19

2,4-Diossipiridina.

```
      COH
     /   \\
   HC     CH
   ||     |
   HC     COH
     \   //
       N
```

Questa base si può preparare facilmente e eon rendimento quasi teoretico, riscaldando in tubo chiuso l'acido diossinicotinico, o il suo etere, con acido cloridrico concentrato. Ogni due grammi dell'etere disciolti in 7-8 cmc. di acido cloridrico concentrato vengono riscaldati in tubo chiuso per un paio d'ore a circa 160°. Estratto il tubo della stufa dopo averlo lasciato raffreddare, si osserva che l'acido si è deposto sotto forma di precipitato cristallino, e che alla superficie del liquido s'è formato uno strato di cloruro d'etile. Si apre il tubo per lasciar sfuggire il cloruro, lo si richiude, e lo si riscalda quindi per alcune ore da 190-200°. Naturalmente, se anzichè dell'etere si è partito dell'acido libero, l'operazione si fa in una volta sola ed il tubo si porta addirittura alla temperatura più alta.

All'aprire dei tubi si ha sviluppo di anidride carbonica; il contenuto che si è fatto limpido e si è conservato incolore si svapora a bagno maria, e il residuo sciropposo contenente ancora acido cloridrico si discioglie in poca acqua e si neutralizza esattamente con ammoniaca.

La reazione acida al tornesole scompare appena il cloridrato della base è completamente decomposto, non si deve oltrepassare quel punto, la base essendo solubile anche nell'ammoniaca. La base si separa sotto forma di una polvere pesante, cristallina, che si raccoglie su filtro, si lava con acqua fredda e si cristallizza dall'acqua o dall'alcool.

L'analisi diede i seguenti numeri:

Da gr. 0,2784 si ebbero gr. 0,1187 d'acqua e gr. 0,5498 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2101 si ebbero cmc. 23 di azoto a 22° ed alla pressione ridotta a zero di 756,3 mm.

E su cento parti :

	Trovato	Calcolato per $C\,H^{5}NO^{2}$
C	53,86	54,05
H	4,74	4,50
N	12,41	21,61
O	28,99	28,83

La 2,4-diossipiridina cristallizza dall'acqua in grossi cristalli opachi, dall'alcool in cristalli incolori, trasparenti, piccoli ma ben sviluppati che il Prof. La Valle ebbe la cortesia di misurare. I risultati che egli gentilmente mi comunica sono i seguenti:

Sistema trimetrico.

$$a : b : c = 0{,}61340 : 1 : 1{,}29473$$

Forme e combinazioni osservate.

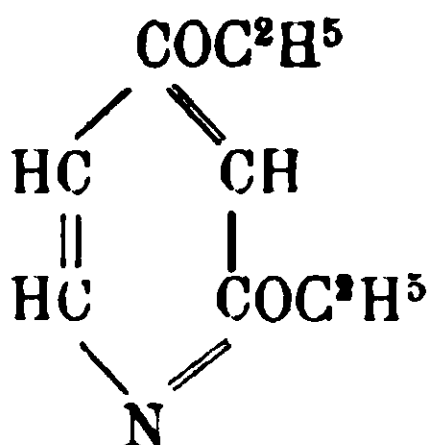
$\{110\}$, $\{120\}$, $\{011\}$, $\{101\}$, $\{111\}$

Angoli	misurati limiti	misurati medie	Calcolati	n
$101 : 10\bar{1}$	50°,40′— 50°,44′	50°,42′	×	2
$110 : 1\bar{1}0$	63, 2 — 63, 5	63, 3	×	2
110 : 011	65, 21 — 65, 37	65, 30	65°,33′,20″	4
101 : 011	74, 37 — 75, 10	74, 56	74, 49, 42	4
012 : 011	19, 16 — 19, 24	19, 23	19, 24, 5	4
111 : 101	—	22, 2	21, 59, 28	1
111 : 110	28, 35 — 28, 37	28, 36	29, —, 4	2
$011 : 01\bar{1}$	75, 7 — 75, 27	75, 17	75, 21, 44	2

" I cristallini sono sempre allungati secondo l'asse × ed alcuni presentansi tabulari secondo una delle specie del prisma $\{011\}$, sulla quale al conoscopio esce un apice d'iperbole. Tutti presentano sviluppate le faccie terminali $\{110\}$, $\{101\}$, ma poco sviluppate e spesso poco apparenti quelle della piramide $\{111\}$. La zona dei prismi paralleli ad × ha le faccie più o meno estese ed esse danno quasi sempre immagine multiple. La piccolezza dei cristalli non permise di completare le osservazioni ottiche ».

La sostanza è assai poco solubile nell'acqua e nell'alcool freddo, ha reazione debolmente acida, fonde decomponendosi da 260-265°, dà col cloruro ferrico una colorazione rosso bruna, col cloruro mercurico un precipitato bianco, la soluzione acquosa fredda non precipita col cloruro di platino. Svaporando a bagno maria una soluzione della base nell'acido cloridrico rimane il cloridrato sotto forma di una massa cristallina bianca, raggiata, facilmente solubile, tanto nell'acqua che nell'alcool.

2,4-Dietossilpiridina.

```
      COC²H⁵
     /  \\
   HC    CH
   ||    |
   HC    COC²H⁵
     \  //
       N
```

La diossipiridina viene disciolta nella quantità bimolecolare di soluzione diluita di idrato sodico, addizionata della quantità calcolata di nitrato d'argento, e quindi agitata fortemente finchè il precipitato, dapprima bruno per ossido di argento libero, si sia fatto quasi bianco. Il sale d'argento così ottenuto viene raccolto sul filtro, lavato con acqua e con alcool, lasciato per una notte a contatto con alcool e ioduro di etile in eccesso e quindi riscaldato a bagno maria per circa un'ora. Si filtra, si acidifica fortemente il liquido con acido cloridrico e quindi lo si riscalda a bagno maria in recipiente aperto sino a completa evaporazione dell'alcool. Il residuo sciropposo viene disciolto in acqua e decomposto con idrato potassico che determina la separazione d'una sostanza oleosa la quale si purifica distillandola in una corrente di vapor d'acqua. Il distillato viene agitato con etere, il liquido etereo disseccato su pezzetto di idrato potassico, ed il residuo rettificato. Allontanato l'etere, la maggior parte del prodotto passa da 230-232° ed è il derivato bietilico della base, come dalla analisi seguente:

Da gr. 3041 si ottennero gr. 0,2188 d'acqua e gr. 0,7240 di anidride carbonica.

Da gr. 0,3036 si ottennero cmc. 22,6 di azoto a 24° ed alla pressione ridotta a zero di 752,4 mm.

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C^9H^{13}NO^2$
C	64,93	64,67
H	7,99	7,78
N	8,32	8,38
O	18,76	19,16

La dietossilpiridina ha odore intenso di piridina, densità superiore a quella dell'acqua, è assai facilmente volatile col vapor d'acqua, è insolubile nell'acqua e nelle basi; si discioglie nell'acido cloridrico, ma la soluzione non lascia, evaporata, alcuna sostanza solida.

Il *cloroplatinato* viene precipitato mediante il cloruro di platino da una soluzione alcoolica della base, sotto forma d'una sostanza gialla, che, cristallizza dall'alcool in aghi ranciati.

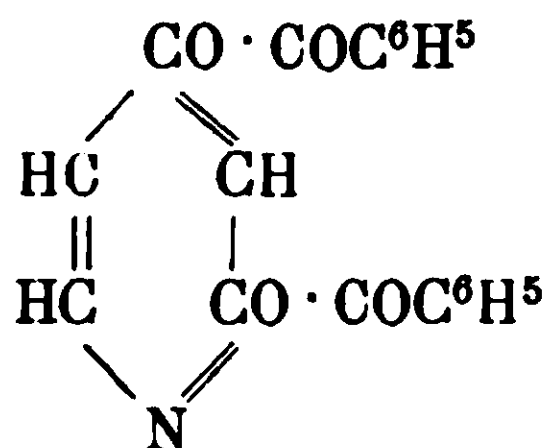
Il *sale doppio col cloruro mercurico* cristallizza dall'acqua o dall'alcool in aghi bianchi, che fondono a 167° e posseggono l'odore della base.

La mancanza di materiale non mi permise lo studio dei prodotti di decomposizione della base, però la origine e le sue proprietà non lasciano dubbio sulla sua natura, e indussero a ritenere, che dei due etili nessuno sia legato direttamente all'azoto, ma ambedue abbiano sostituito l'idrogeno ossidrilico. Confronto a questo proposito i due eteri etilici dell'α-ossipiridina (α-piridone) studiati da Pechmann e Baltzer (1).

L'unico tentativo fatto per preparare un etere, proveniente da una forma tautomera della diossipiridina, con un etile legato all'azoto non mi riuscì. Riscaldando in tubo chiuso un grammo della base con ioduro di etile in eccesso a circa 200° (a temperatura più bassa non avviene alcuna reazione), non ottenni che delle resine brune contenenti iodio.

(1) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3144.

2,4-Dibenzoildiossipiridina.

```
        CO · COC⁶H⁵
       /  \\
    HC      CH
    ||      |
    HC      CO · COC⁶H⁵
      \    //
        N
```

Il derivato dibenzoilico si forma sbattendo con cloruro di benzoile in eccesso una soluzione debolmente alcalina della diossipiridina nell' idrato potassico. Il precipitato viene lavato con acqua e cristallizzato dall' acqua alcoolica. Risultano laminette a splendore argentino, insolubili nell'acqua , nelle basi e negli acidi , facilmente solubili nell' alcool, fondenti a 103°. Una determinazione d'azoto diede:

Da gr. 0,2392 si svilupparono cmc. 9,8 d'azoto a 26° ed alla pressione ridotta a zero di 761,7 mm,

E su cento parti :

	Trovato	Calcolato
N	4,59	4,39

Bibromodiossipiridina.

$C^5H^3Br^2NO^2$

Quesfo composto si forma aggiungendo acqua di bromo ad una soluzione acquosa di diossipiridina, ed eliminando quindi l' eccesso di bromo con acido solforoso. Si forma poco a poco un precipitato bianco , la cui separazione viene affrettata stropicciando le pareti del recipiente con una bacchetta di vetro; lo si cristallizza dall'acqua bollente , o dall' alcool , e si ottengono nel primo caso degli aghi bianchi, nel secondo dei piccoli prismi duri. L'analisi diede i numeri richiesti da un bibromoderivato.

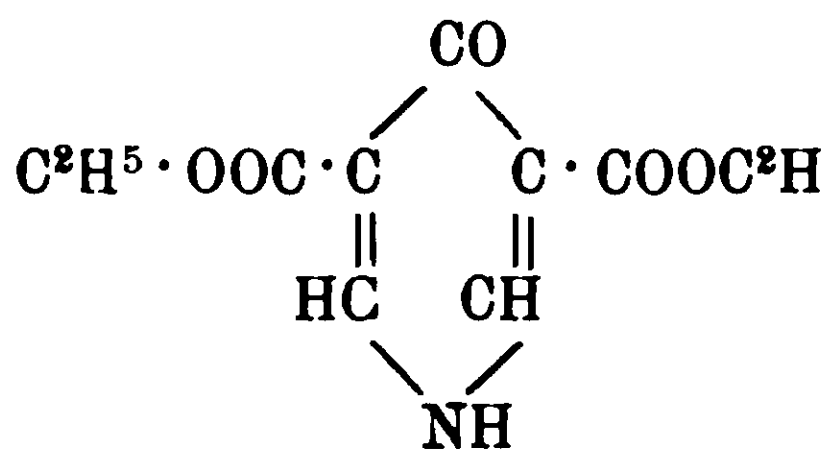
Da gr. 0,2254 risultarono gr. 0,3131 di bromuro d'argento.

E su cento parti :

	Trovato	Calcolato per $C^5H^3Br^2NO^2$
Br	59,11	59,48

La bibromodiossipiridina si discioglie quasi per nulla nell'acqua fredda, più facilmente nella calda e nell'alcool; delle sue soluzioni alcaline viene precipitata dagli acidi ed il precipitato è insolubile in un eccesso di reattivo. È molto caratteristico un composto che si ottiene aggiungendo nitrato di argento ad una soluzione acquosa calda della sostanza; si separono poco a poco delle foglioline bianche a splendore argentino, facilmente solubili nell'ammoniaca e nell'acido nitrico. Le soluzioni in quest'acido si decompongono alla ebollizione con precipitazione d'una sostanza gialla, che è assai probabilmente bromuro di argento. La bibromodiossipiridina riscaldata in tubo capillare si annerisce verso i 225^0, ed a 240^0 è completamente decomposta.

Etere 4-piridon-3,5-dicarbonico.

```
                  CO
                 /  \
C²H⁵·OOC·C    C·COOC²H
           ||     ||
          HC     CH
             \  /
              NH
```

Grammi 20 di etere acetondicarbonico (una molecola), 30 di etere ortoformico (due molecole) e 41 di anidride acetica (quattro molecole) vengono mescolati e fatti bollire a ricadere per circa un'ora. Si distilla quindi tutto ciò che passa al disotto di 140^0, ed il residuo raffreddato si discioglie nell'ammoniaca alcoolica. Non tarda a formarsi un precipitato sostituito dal miscuglio già descritto dei derivati ammonici degli eteri ossitrimesinico e diossinicotinico; lo si separa e le acque madri, dopo concentrate fortemente a bagno maria, lasciano deporre un precipitato cristallino bianco. Da questo, dopo lavatura con acqua acidulata con acido cloridrico, e per ripetute cristallizzazioni dall'alcool addizionato di carbone animale, si riesce ad ottenere una piccola quantità (poco più di un grammo) d'una sostanza che cristallizza in aghi appiattati, incolori risplendenti, e la cui analisi diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,2461 si ottennero gr. 0,1252 d'acqua e gr. 0,4982 di anidride carbonica.

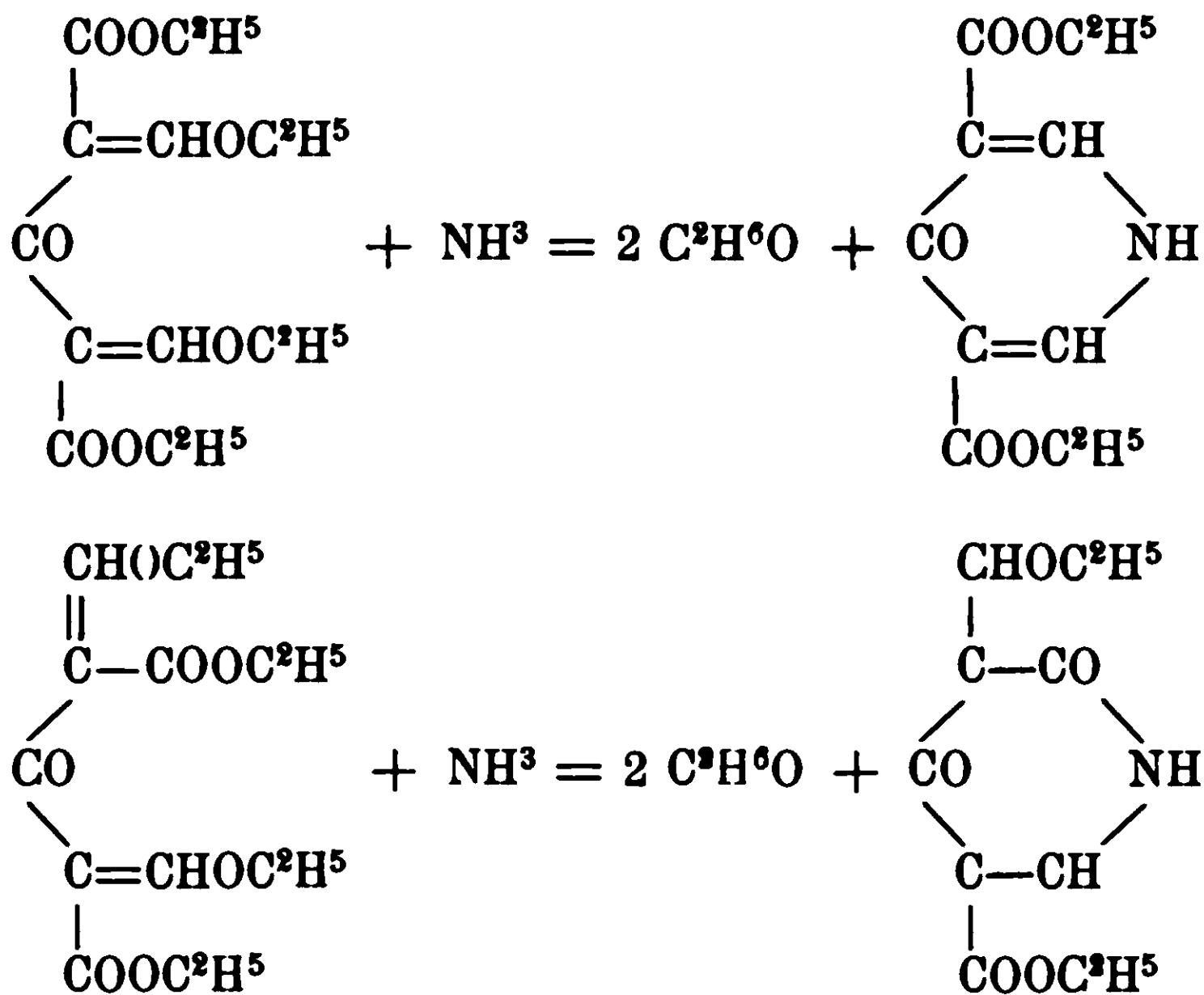
Da gr. 0,2211 si ottennero cmc. 11,4 di azoto a 25⁰ ed alla pressiono ridotta a zero di 760,8 mm.

E su cento parti:

	Trovato	Calcolato por $C^{11}H^{13}NO^{5}$
C	55,21	55,23
H	5,65	5,44
N	5,80	5,86
O	33,34	33,47

Secondo la sua formola empirica la nuova sostanza risulta da due molecole, l'una di etere dietossimetilenacetondicarbonico, l'altra di ammoniaca, che si condensano con l' eliminazione di due molecole d'alcool. A secouda che la eliminazione d' alcool avviene tra due gruppi etossimetilenici, o un gruppo etossimetilenico ed uno carbossietilico, (eliminazione tra due gruppi carbossietilico è a priori molto improbabile) si ottiene per la combinazione $C^{11}H^{13}NO^{5}$ la formula di struttura dell'etere bietilico d'un acido 4-piridon-3-5-dicarbonico, o di un acido 2,4-diossipiridin-3-ossimetilen-5-carbonico secondo le equazioni.

```
   COOC²H⁵                                        COOC²H⁵
   |                                              |
   C=CHOC²H⁵                                      C=CH
  /                                              /    \
CO              + NH³ = 2 C²H⁶O +              CO      NH
  \                                              \    /
   C=CHOC²H⁵                                      C=CH
   |                                              |
   COOC²H⁵                                        COOC²H⁵
```

```
   CH()C²H⁵                                       CHOC²H⁵
   ||                                             |
   C—COOC²H⁵                                      C—CO
  /                                              /    \
CO              + NH³ = 2 C²H⁶O +              CO      NH
  \                                              \    /
   C=CHOC²H⁵                                      C—CH
   |                                              |
   COOC²H⁵                                        COOC²H⁵
```

La reazione, come verrà dimostrato tra poco procede secondo la prima uguaglianza, quindi il composto $C^{11}H^{13}NO^{5}$ si deve con-

siderare come un derivato del γ-piridone, l' etere 4-piridon 3,5-dicarbonico. Esso quando venga rapidamente riscaldato, fonde a 251°, un pò più basso cioè da 246-247°, qualora s' innalzi lontamente la temperatura del bagno; non è solubile nell'acqua e nella benzina, lo è difficilmente nell'alcool, facilmente nelle basi e negli acidi concentrati; dalle soluzioni acide, l'acqua lo riprecipita inalterato.

Qualora si riscaldi l' etere in tubo chiuso con acido cloridrico concentrato per alcune ore a 165°, si osserva dopo raffreddamento la formazione di grossi cristalli trasparenti che appena vengono estratti dal liquido acido ed esposti all' aria, o quando vengono bagnati con acqua, perdono la loro trasparenza assumendo un aspetto di porcellana. La nuova sostanza che, per averne troppo poca a mia disposizione, non ho potuto analizzare, è con grande probabilità l' acido libero corrisponde all' etere sopra descritto; è poco solubile nell' acqua calda, quasi niente nella fredda, non si colora per aggiunta di cloruro ferrico, e fonde a circa 315° decomponendosi, con sviluppo di anidride carbonica. Lo stesso acido si ottiene sotto forma di polvere cristallina facendo bollire l'etere con potassa e precipitando con acido cloridrico.

Per riscaldamento dell'acido in tubo chiuso con acido cloridrico concentrato durante alcune ore a 210-215°, si ottiene una soluzione limpida. All'aprire del tubo si nota sviluppo di anidride carbonica e se il liquido si svapora sino a rosso a bagno maria in un vetro di orologio, rimane una massa cristallina sostituita di aghi incolori. Da questo cloridrato si pone in libertà la base per aggiunta di carbonato sodico, nuovo svaporamento sino a rosso ed estrazione con alcool assoluto. Disciogliendo la base nell' acqua e lasciando svaporare spontaneamente la soluzione, si ha come residuo una massa cristallina, che fonde a 63°, che, posta nel vuoto in presenza di acido solforico, sfiorisce e fonde allora da 115-120°. Il punto di fusione sale a 139-140°, quando la sostanza si lavi un paio di volte con etere bollente. La base è assai solubile nell'acqua e nell'alcool, pochissimo nell'etere e nel cloroformio; addizionata di acqua di bromo dà un precipitato che cristallizza dall'acqua in laminette incolori splendenti, le quali riscaldate al disopra di 300° si carbonizzano senza fondere; le soluzioni acquose non troppo concentrate non precipitano, nè con cloruro di platino, nè con cloruro di mercurio.

Tutte le proprietà della base, eccettuato il punto di fusione della base anidra, coincidono con quelle del γ-piridone; quando però si pensi che Lerch ([1]) gli assegna il punto di fusione 94-95°. mentre Haitinger e Lieben ([2]) che evidentemente aveano per le mani un prodotto più puro trovano 148°, è appena lecito il dubbio che alla piccola quantità di sostanza a mia disposizione, e quindo alla sua manchevole purificazione, non si debba attribuire il punto di fusione alquanto basso determinato da me.

L'etere primitivo è adunque il γ-piridondicarbonico, mentre da un etere diossipiridinmetilencarbonico si sarebbe dovuto ottenere sulle stesse reazioni la 2,-4-diossipiridina. Ad ogni modo penso di stabilire con assoluta certezza la formula di struttura dell' etere, mediante la analisi della base, quando possa disporre di una maggior quantità di materiale.

Mi propongo inoltre di rimuovere i tentativi per isolare i primi prodotti della reazione tra gli eteri ortoformico ed acetondicarbonico, e di studiare dallo stesso punto di vista alcuni derivati dell'etere acetondicarbonico.

Messina. Laboratorio di chimica della R. Università, giugno 1898.

([1]) Man. für Chem. 5, 367.
([2]) Ibid. 6, 279.

Gazzetta Chizioni terrestri italiane. Tav. I.

Lit. L. Salomone Roma

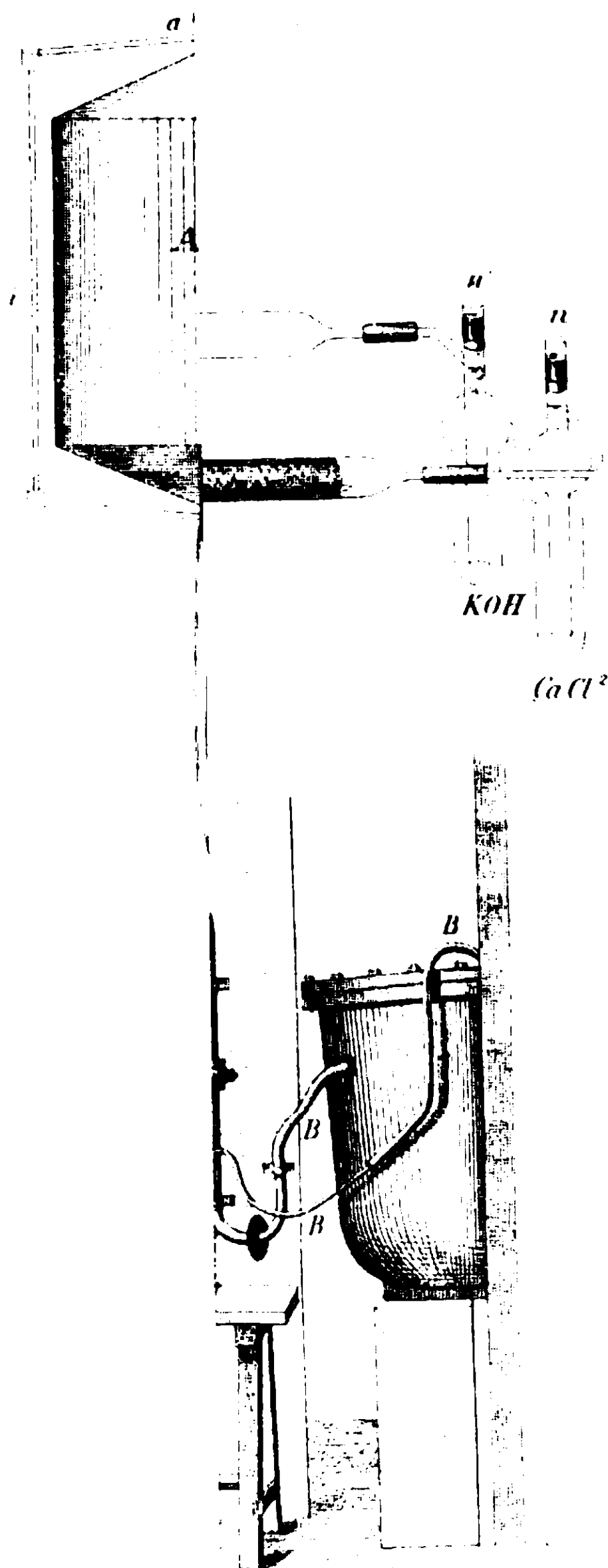
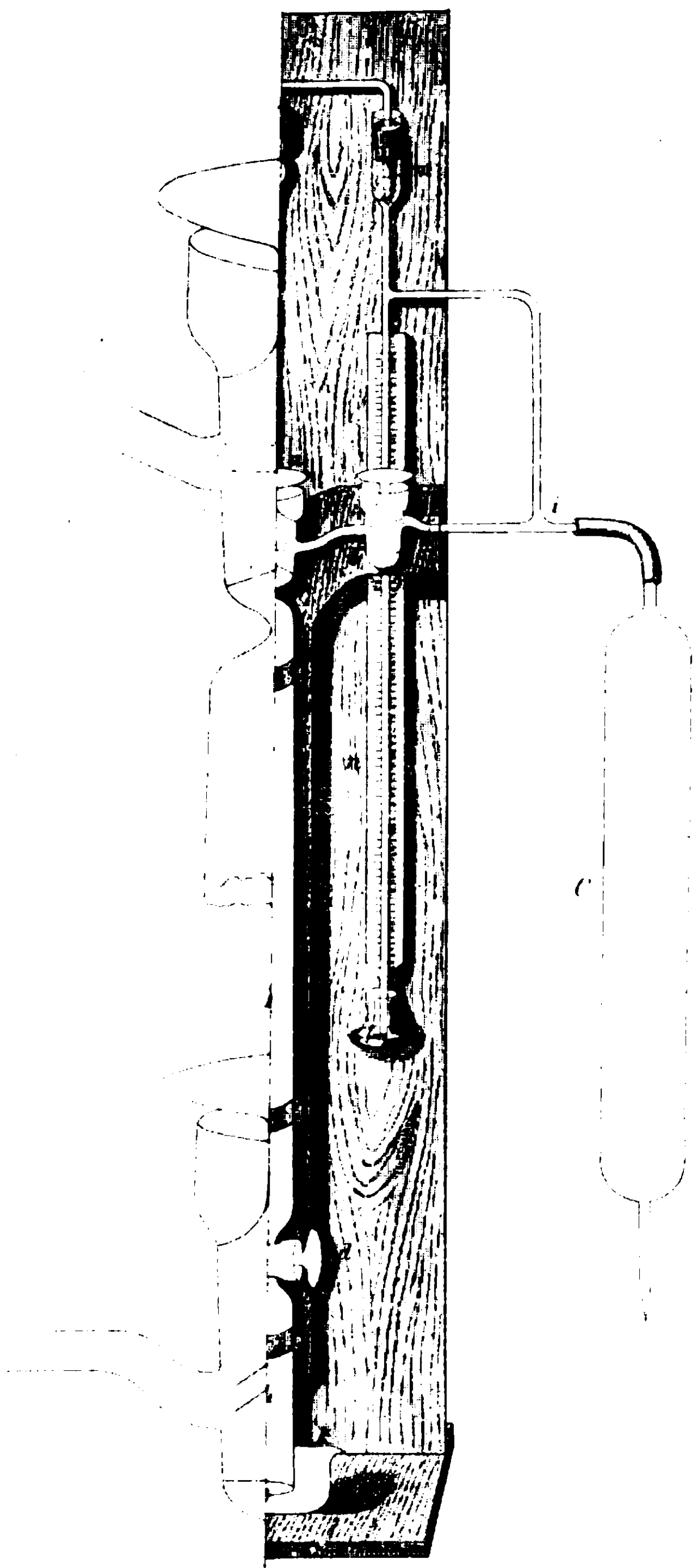
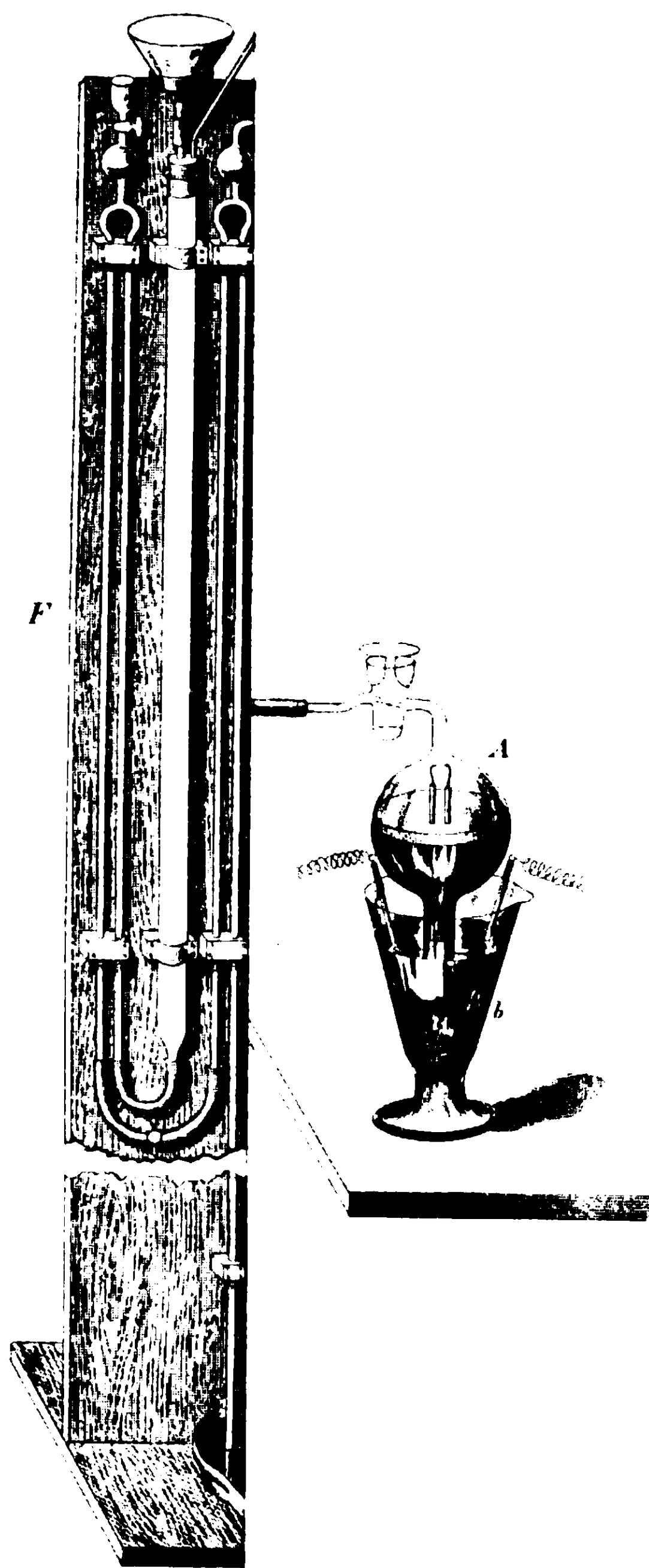
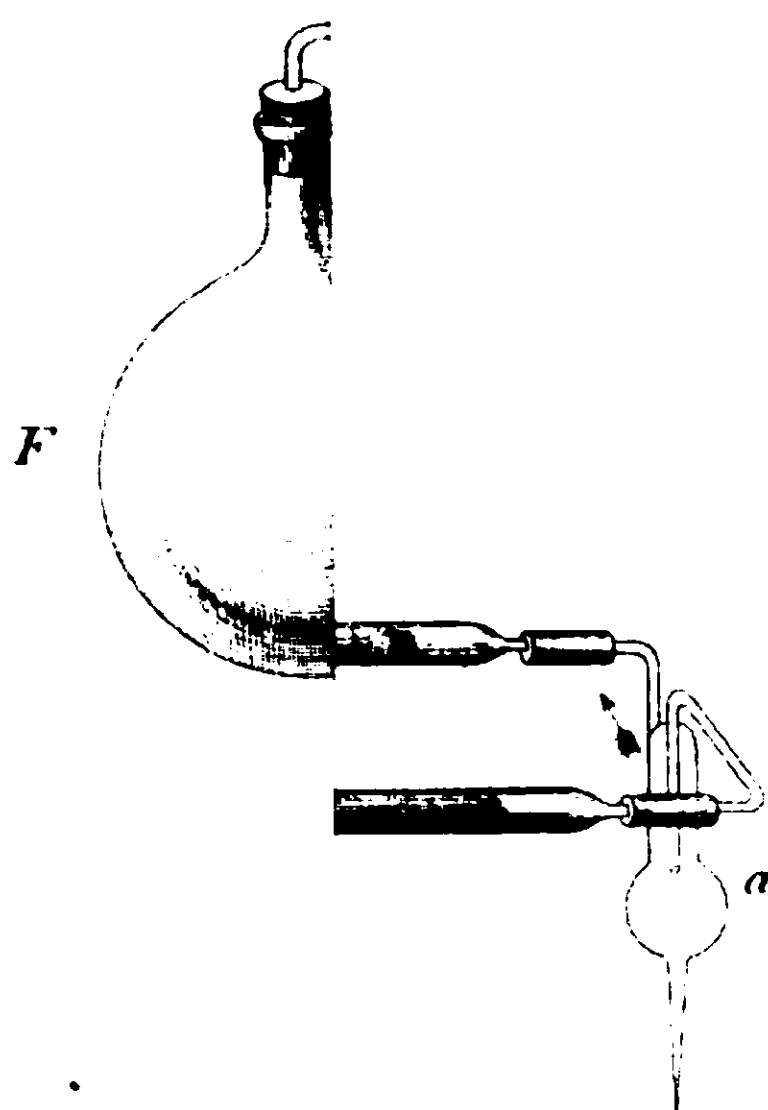
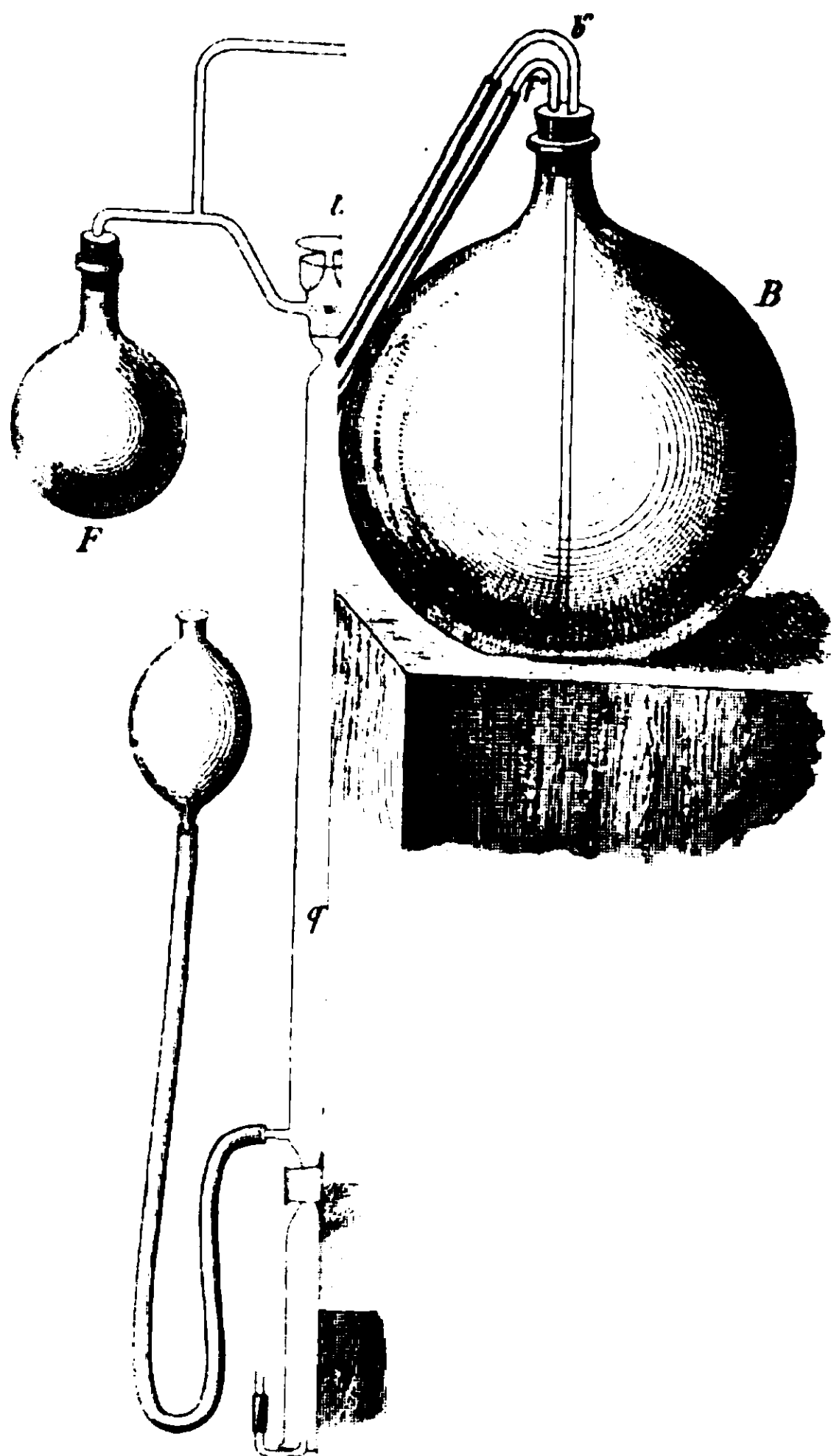
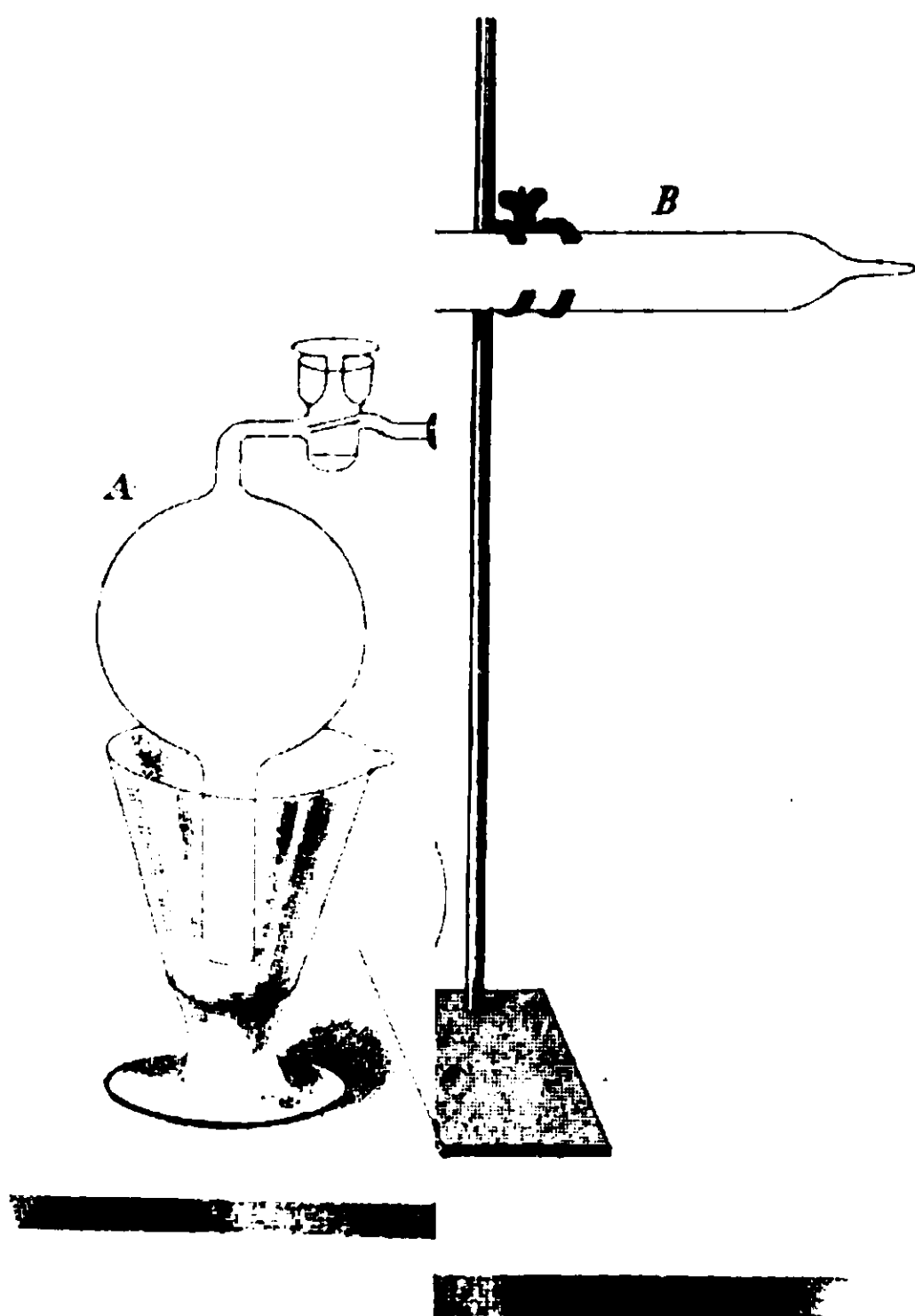
Lit. L. Salomone Roma

Lit. L. Salomone Roma

Lit. L. Salomone Roma

Lit. L. Salomone Roma

Lit. L. Salomone Roma

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXVIII. VOL. XXVIII. — 1898.

PARTE II.

ROMA

PRESSO

LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XXVIII

PARTE SECONDA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 22 agosto 1898)

FASCICOLO II.

(pubblicato il 14 settembre 1898)

FASCICOLO III.

(pubblicato il 4 ottobre 1898)

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 3 dicembre 1898)

FASCICOLO V.

(pubblicato il 3 gennaio 1899)

FASCICOLO VI.

(pubblicato il 3 febbraio 1899)

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Metodo atto a scoprire gli olii di cotone, di sesamo e di arachide nell'olio di oliva;

per i Dottori M. TORTELLI e R. RUGGERI.

(Giunta il 20 giugno 1898).

In una nota precedente (¹) rassegnammo un nostro metodo capace di dimostrare, se un olio d'oliva o un altro olio commestibile contenga o pure no olio di cotone. In questa nota odierna vogliamo fermare che cotesto stesso metodo, modificato e reso più semplice e spedito dall'una parte, ampliato e completato dall'altra, consente pure di stabilire con piena sicurezza, e mediante una medesima operazione, se un olio d'oliva sia o non sia stato adulterato o con olio di cotone o con olio di sesamo o con olio d'arachide, anco quando questi olii vi sieno stati aggiunti, separatamente o congiuntamente, in piccolissima quantità.

Dicemmo già per quanto ha tratto alla ricerca dell'olio di cotone nella citata nota: qui accenneremo solo ai metodi più in uso per la ricerca degli altri due olii.

Per ricercare l'olio di sesamo negli olii commestibili si possie-

(¹) Vedasi questa Gazzetta, t. XXVIII, parte I, 1898.

dono un certo numero di reazioni cromatiche assai sensibili; tra le quali, la più nota e meglio efficace si è di certo quella ritrovata dal Baudoin: la colorazione rosso-cremisi che l'olio di sesamo impartisce all'acido cloridrico, saturo di zucchero, con cui venga fortemente agitato [1].

E questa reazione del Baudoin è, per vero, caratteristica; inquantochè procede, sì come hanno dimostrato Villavecchia e Fabris [2], da uno particolare costituente dell'olio di sesamo. L'acido cloridrico agendo sul saccarosio libera del levulosio; e poi su di questo agendo più profondamente produce furfurolo; il quale, a sua volta, reagisce su di un particolare componente dell'olio e ne deriva la materia colorante che tinge l'acido cloridrico in rosso-cremisi. Opportunamente, perciò, Villavecchia e Fabris modificavano la reazione di Baudoin, e davanle la forma sua più semplice e sicura, usando in luogo dello zucchero una soluzione alcoolica di furfurolo.

Se non che, questa pure, come tutte quante le reazioni che si operano direttamente su gli olii, non è affatto scevra d'inconvenienti; anzi, non è, oggidì, raro di ritrovare olii d'oliva genuini, i quali impartiscano all'acido cloridrico una colorazione rosso-rosea, come se contenessero, di fatto, un po' d'olio di sesamo: e di tali olii furono perciò di sovente riguardati come sofisticati. " La Tunisia „ dice il Milliau, vide per lunghi anni i suoi olii sempre per la stessa errata cagione rigettati: chè 90 % di essi, benchè puri, hanno la proprietà di dare una colorazione rossa o rosea, identica in apparenza a quella che produce l'olio di sesamo „. Questa colorazione rossa o rosea è stata osservata spesse volte, oltre che cogli olii di Tunisia, pure con quelli d'Algeria (Demergue, Burker), e anche con olii italiani (Lalande e Tambou, Villavecchia e Fabris), e di recente con olii portoghesi (Ferreira de Silva, Lima Alves). E a noi stessi è avvenuto di rilevarla, solo in questo anno, in più che *trenta* olii d'oliva, tra di originari di SPAGNA e di Tunisia e d'Algeria.

(1) Delle altre reazioni si potrebbero notare: la colorazione verde cogli acidi solforico a nitrico (Bebreos); quella rosso-porpora con acido cloridrico e pirogallolo (Tocber); l'altra pur rossa cogli acidi cloridrico e nitrico (Cavalli); e quelle ancora di Bisbop, di Lalaude e Tambou, Solstin e di Mnsset.

(2) Vedasi: " Annali del Laboratorio Chimico Centrale delle Gabelle; voi. III (1897).

Per ovviare a cotesta cagione di errore il Gassend proponeva di ricorrere al bisolfito sodio; il quale, in certe condizioni, distruggerebbe la colorazione data dagli olii d' oliva e non quella che deriva dall'olio di sesamo [1]: e meglio il Carlinfanti proponeva, allo stesso fine, di diluire semplicemente con tre volumi di acqua il volume dell'acido colorato [2]. Tuttavia, pure con ciò, la incertezza nel giudicare rimane: e solo modo efficace per dileguarla, fin qui, si era di operare, sì come ha suggerito il Milliau, su gli acidi grassi liberi, lavati, o poi disseccati per lunghe ore a 105° [3]: con che, veramente, gli olii d'oliva constatammo non dare più la colorazione rosso-rosea; mentre i miscugli che contengono intorno a 3 %, o più, di olio di sesamo ne recano una sempre molto evidente.

Ben più difficile assai riesce la ricerca dell'olio d' arachide nei miscugli; di quest'olio che taluni fabbricanti, dice Bellier, riguardano si come " introvabile all' analisi ", e perciò usano di preferenza nelle loro adulterazioni. Per esso non abbiamo ancora una reazione cromatica, che, procedendo da un costituente costante dell'olio, possa riuscire affidante. Anco le costanti solite a determinarsi tanto utilmente, come dire la densità, il numero d' iodio, il grado termico, l'indice di refrazione, essendo di ben poco più elevate che quelle dell' olio d'oliva, non ci dànno affatto indizio della presenza di olio di arachide, se questo non v' è in quantità molto forte.

Assai meglio riescono, per vero, i saggi basati sulla formazione e precipitazione dell'arachidato potassico: ma anco questi non sono abbastanza sensibili, da consentire un sicuro giudizio per tenui quantità di olio d'arachide; e in nessun caso, poi, dànno modo di farne una estimazione quantitativa, nè manco approssimativa.

Non rimane quindi, quale modo sicuro di rilevare la presenza dell'olio d'arachide e di valutarne la quantità, che la separazione dell' acido arachico; o, diciamo ora meglio, la separazione degli acidi grassi della serie $C_n H_{2n} O_2$ ad alto punto di fusfone; che sono per ora gli unici costituenti caratteristici noti dell' olio di arachide.

[1] Vedasi " Rev. internat. des Falsificat, V, pag. 102 ".
[2] Vedasi " L'Orsi, 1895, pag. 87 ".
[3] Vedasi " Monit. Scientif., 1888, pag. 867 ".

Al Renard torna il merito di aver additata questa via, benchè nella pratica, il suo metodo ([1]), per vero un po' lungo e di una applicazione assai delicata, di rado sia usato, almeno nelle ricerche qualitative. De Negri e Fabris, quindi, opportunamente avvisavano a modificarlo e renderlo più facile ([2]); e Holde per renderlo pure più sensibile ([3]).

Ora: studiando noi il metodo che abbiamo dato per rintracciare l'olio di cotone, si è posto in sodo che negli acidi grassi liquidi che prepariamo trapassa non soltanto tutta la sostanza, particolare all'olio di cotone, capace di ridurre il nitrato d'argento; ma trapassa pure tutta la sostanza, propria dell'olio di sesamo, capace di colorare l'acido cloridrico in rosso-cremise, nella presenza o di zucchero o di furfurolo; nel mentre che non arrivano nè pure delle traccie di quelle impurezze che son cagione all'olio di oliva di simulare l'olio di sesamo. Ond'è che gli stessi acidi grassi liquidi che ci servono per ricercare nei miscugli l'olio di cotone; ci consentono altresì di stabilire, con la sicurezza più piena, e con una sensibilità che supera l'1 %, se è o non è presente, in pari tempo, l'olio di sesamo. E ancora: gli acidi grassi solidi che in cotesta ricerca restano nettamente separati dagli acidi liquidi, e contengono tutti gli acidi della serie $C_n H_{2n} O_2$ che erano nell'olio d'arachide del miscuglio in esame, sono lì in pronto per offrirci il modo di stabilire, di una guisa di lunga più semplice, sollecita e sicura degli altri metodi la presenza di questo terzo olio, ed insieme per valutarne con esattezza la quantità.

Ed ecco ora il modo come noi operiamo.

Si versano 20 gr. di olio dentro un palloncino della capacità di 250 cc.; e dopo avervi aggiunto 50 cc. di una soluzione alcoolica di potassa (fatta con 120 gr. di KHO e 1000 cc. alcool a 90°) lo si chiude con un tappo di sughero, attraversato da un tubo di vetro, lungo un 70 cm., piegato ad angolo ottuso e affilato alla sua estremità superiore; e quindi lo si pone su di un bagno maria bollente.

Dopo che la saponificazione è compiuta — il che avviene per

([1]) Vedasi " Comptes rendus de l'Académie, LXXIII, p. 150. „

([2]) Vedasi " Annali del Laboratorio chimico centrale delle Gabelle, vol. II, p. 120. „

([3]) Vedasi " Chem.-Zeitg., 1891, Rep. 228.

solito entro un quarto d'ora, e si manifesta colla apparenza omogenea e limpida del liquido — si leva il palloncino di sopra il bagno maria, e vi si versa, da prima 2 o 3 goccie di fenolftleina, e poi, a goccia a goccia, quanto occorre di acido acetico al 10 % per neutralizzare esattamente il liquido: dopo di che si trasforma il sapone potassico in sapone di piombo.

Per questo si mettono entro un matraccio foggiato a pera, a bocca larga e della capacità di 1/2 litro, 200 cc. di una soluzione di acetato neutro di piombo al 10 % e 100 cc. di acqua distillata, e si scalda: e quando il liquido ha levato il bollore, si toglie di sopra la fiamma e vi si versa tutto il contenuto del palloncino, sotto forma di un sottile filetto liquido, nel mentre si continua ad agitare bene il liquido bollente.

Fatto ciò si immerge il matraccio nell'acqua fredda; e quivi si tiene, sempre agitandolo per 10 minuti: con chè tutto il sapone di piombo si depone e fissa tenacemente o nelle pareti o nel fondo del matraccio, ed il liquido si fa limpido. E allora, versato via questo liquido, si lava il sapone, tre volte di seguito, con circa 200 cc. ogni volta di acqua distillata calda, ma non bollente: poi lo si raffredda, e quindi, dopo di averne tolte, con carta da filtri, le poche grosse goccie di acqua ancora aderenti al sapone, si versano nel matraccio un 220 cc. di etere (avanti ridistillato). Si agita per distaccare coll'etere la più parte del sapone; e poi si congiunge il matraccio a un piccolo refrigerante verticale, e si scalda dolcemente per 20 o 30 minuti; durante i quali si sorveglia, e si agita, a quando a quando, il matraccio, per completarne il distaccamento del sapone dalle pareti e dal fondo. Fatto ciò si riporta il matraccio nell'acqua fredda; e vi si lascia immerso per una mezz'ora: tempo necessario e sufficiente a che l'etere si separi ed appaia limpido, mentre nel fondo del recipiente vedesi deposto, polverulento, tutto il sapone di piombo degli acidi grassi solidi. Si filtra, o meglio, si decanta allora la soluzione eterea, traverso un filtro, dentro un imbuto separatore; badando però a far cadere nel filtro meno che si può del sapone indisciolto. Il filtro poi si pone da parte, coperto; e nel matraccio a pera si versano altri 100 cc. di etere, e si ripete il riscaldamento per 20 minuti, con refrigerante a ricadere; e quindi si tappa e si riimmerge nell'acqua fredda; dove si lascia per servirsene poi per ricercarvi l'acido arachico.

Nel frattempo si ricercano l'olio di cotone e l'olio di sesamo. Per il che si aggiunge nell'imbuto separatore, alla soluzione eterea del sapone, 150 cc. di acido cloridrico al 20 %, e si agita e si scuote fortemente; e poi si lascia a sè: e come l'etere sarà tornato limpido, si fa scolare lo strato acquoso sottostante, insieme al cloruro di piombo formatosi. Si ripete lo stesso trattamento con altri 100 cc. di detto acido cloridrico; e poi si lava la soluzione eterea, due volte, con 150 cc. di acqua distillata, ogni volta, senza però troppo fortemente agitare per non produrre una emulsione tenace. Scolata che sia l'ultima acqua si travasa, dalla bocca del separatore, su di un imbuto con filtro a pieghe, la soluzione eterea raccogliendo il filtrato in adatto matraccino. Se ne distilla l'etere, e così si arriva ad avere tra 15 e 18 cc. di acidi *grassi liquidi* ne' quali ritrovasi disciolta tutta la sostanza riduttrice caratteristica dell'olio di cotone; e tutta la materia colorante propria dell'olio di sesamo.

E vi si ricercan sùbito. Per il che si versano da prima, in un tubo da saggi 10 cc. di alcool a 90°, puro; vi si aggiunge 1 cc. di una soluzione acquosa di nitrato d'argento al 5 %; poi si versano 5 o 6 cc. degli acidi grassi liquidi, or ora preparati, e si rimescola bene; e quindi s' immerge il tubetto entro un bagno di acqua portato tra 70 e 80°. Ed allora: se l'olio che si va saggiando non contiene pur traccia di olio di cotone il liquido rimane affatto inalterato, si conserva, cioè, limpidissimo e incoloro o giallo paglierino, sì come era avanti, anche dopo 1/4 d'ora, anche dopo più ore d'immersione.

Se, per contrario, esso contiene olio di cotone, pure in quantità minima, la riduzione sùbito incomincia; e rapidamente si svolge e compie, assumendo la singolare e spiccante evidenza che descrivemmo nella precedente nota.

Si versa, poi, in un altro tubo da saggi 2 goccio di una soluzione diluita di furfurolo (gr. 1 furfurolo in 100 cc. alcool a 95°): vi si aggiungono i rimanenti acidi grassi liquidi, e quindi incirca altrettanto acido cloridrico concentrato; e si scuote ripetutamente il miscuglio. E vedesi, che, se l'olio con cui si esperimenta contiene olio di sesamo, l'acido si colora tosto di un bellissimo color rosso-cremisi. Basta, in vero, che vi si ritrovi, nell'olio in esame, anche solo l'1 % di olio di sesamo perchè tale colorazione appaia

evidente: in quella che, d'altra parte, è scomparsa ogni cagione delle incertezze che operando direttamente sull'olio si possono avere, imperocchè nessun altro olio dà, nelle medesime condizioni, nè manco il più tenace accenno alla detta colorazione.

Come già avevamo dimostrato che la nostra reazione per l'olio di cotone, sperimentata su di un grandissimo numero di olii d'oliva genuini, diversi per origine, per età e per modo di fabbricazione, o sia da soli, o sia mescolati nei modi più vari con gli altri olii che più di sovente sono adoperati per la adulterazione dell' olio d'oliva, non rilevava mai pur l'ombra della riduzione del nitrato d'argento; così abbiamo provato che questi stessi olii e miscugli, quando non contengano olio di sesamo mai colorano affatto l'acido cloridrico in presenza di furfurolo o di zucchero. E quindi possiamo dire che la nostra prova anche per l' olio di sesamo è decisiva: ci è data unicamente da quest'olio, ed è sensibile fino a svelarne l'1 $^0/_0$ con tutta evidenza.

E veniamo ora alla ricerca dell'olio di arachide. Sul filtro che avevamo messo da parte si versa tutto il contenuto del matraccio a pera, lasciato a raffreddare nell'acqua corrente; e si lava con etere prima il matraccio e poi il sapone raccolto col filtro, seguitando fino a che l'etere che filtra non lasci più residuo sensibile. Dopo di che si fora il filtro, e aiutandosi con la pizzetta ad etere, sa ne fa cadere tutto il contenuto dentro un imbuto separatore. Quivi si aggiunge altro etere, fino a raccogliervene un po' più di 200 cc.; e poi vi si scompone il sapone di piombo con acido cloridrico al 20 $^0/_0$, e si lava poi ccn acqua, per arrivare a procurarci *gli acidi grassi solidi puri* dell'olio saggiato, proprio nel modo istesso che si operò per procurarci gli *acidi grassi liquidi* dove ricercavansi gli olii di cotone e di sesamo.

Scolata che sia l'ultima acqua di lavaggio, si fa scolare dall'imbuto separatore la soluzione eterea su di un piccolo filtro, il cui imbuto è posto sopra adatto matraccino: e si lava con poco etere tanto il separatore che il filtro: dopo di che distillasi tutto l'etere del matraccino. Restano così in questo raccolti i soli acidi grassi solidi dell'olio. Vi si versano 100 cc. di alcool a 90^0, e poi una goccia di acido cloridrico diluito (circa normale). Si chiude con un tappo di sughero traversato da un termometro; e poi si scalda, sopra un bagno maria, agitando dolcemente, in fino a che la tem-

peratura salendo a 60° circa si sia ottenuta una soluzione perfettamente limpida. Allora si toglie il matraccio di sopra il bagno maria e lo si pone sopra un foglio bianco, per osservarlo.

E si vede: che se l'olio in esame contiene olio d'arachide, poi che la temperatura sarà discesa convenientemente incominciano a precipitare aghi esilissimi, argentei raccoglientisi rapidamente in fitti cespugli (*acido lignocerinico*), insieme a più copiosa quantità di tenuissime foglioline, lucenti, del più puro splendore madreperlaceo (*acido arachico*).

Questa precipitazione è assolutamente caratteristica della presenza di olio di arachide; imperocchè, mentre essa avviene sempre, e di un modo evidentissimo, anche quando l'olio di arachide si trova contenuto nel miscuglio saggiato in una proporzione che non giunga ne meno a 5 %; nessun altro olio vegetale, d' altra parte, nelle medesime condizioni, dà affatto un precipitato cristallino [1].

Questa precipitazione cristallina dà modo di valutaro sùbito, e con buona approssimazione, la quantità di olio d' arachide contenuta nel miscuglio; stante che incomincia essa costantemente a una temperatura che è funzione del contenuto di acidi arachico e lignocerinico nella soluzione alcoolica. Ciò appare manifesto dai dati sperimentali riassunti nel seguente specchietto:

Soluzione in 100 cc. di alcool a 90°, fatta a $T = 60^0$ circa.

Temperatura a a cui la precipitazione incomincia	35-38°	31-33°	28-30°	25-26°	22-24°	20,5-21°5	18-20°	16-17°
Quantità di olio d'arichide ch'era presente nel miscuglio.	100 %	60 %	50 %	40 %	30 %	20 %	10 %	5 %

D'onde rilevasi, che è possibile dalla conoscenza della tempera-

[1] Di vero, gli altri olii, nelle citate condizioni non dànno, almeno durante lo prime ore, precipitato di nessuna sorta, quando non sieno mescolati coo olio d'arachide; uno però

tura a cui la precipitazioue incomincia, dedurre, con una approssimazione del 5 %, il contenuto in acidi arachico e liguocerinico, e quindi il contenuto in olio d'arachide del miscuglio saggiato.

Per avere una esatta determinazione dell'olio di arachide si procede nel modo seguente.

Si filtra il precipitato cristallino avùto dall'alcool a 90°, appena la precipitazione sia compiuta; per il ehe bastano, alla temperatura di 15°, tre ore, a partire dal suo cominciamento. Si scuote e scola bene, dopo aver raccolto tutto il precipitato sul filtro, aiutandosi in ciò coll'alcool già filtrato. Si lava da prima con 30 cc. di alcool a 90°, in tre volte di seguito, usando 10 cc. di alcool ogni volta; e poi, ripetutamente con alcool a 70°: e quindi si fa una seconda cristallizzazione [1].

Per questo, scolato che sia l'ultimo alcool di lavaggio, si scioglie tutto il precipitato, nel filtro stesso, in alcool assoluto bollente, che vi si versa su, a piccole porzioni, raccogliendo ciò che filtra in un matraccino da 250 cc. Fatto ciò si distilla tutto l'alcool assoluto, e poi si aggiunge al residuo del matraccino 100 cc. di alcool a 90° [2]: si scalda a bagno maria fino verso a 60°, dopo aggiunta una goccia di acido cloridrico diluitissimo, per togliere

eccettuato: l'olio di cotone. Questo olio dà sempre, come quello d'arachide, un precipitato nella prima cristallizzazione dall'alcool a 90°: ma come chiariremo meglio più innanzi, tale precipitato non si può affatto confondere, nè meno all'occhio, con quello dell'olio d'arachide, che è perfettamente cristallino, mentre esso è di struttura amorfa, granulosa o mammellonare, voluminoso e perfettamente opaco.

[1] Sperimentando svariati smiscugli dei diversi olii commestibili, si ottenne sempre mediante la prima cristallizzazione prodotti abbastanza puri, che fondevano cioè tra 71° e 73°; eccezione fatta pei cspi in cui v'era olio di cotone. L'olio di cotone contiene nn particolare acido, solido (verisimilmente quello indicato dal Papasogli) poco solubile nell'alcool a 90°, alla temperatura ordinaria; e quindi codesto acido precipita insieme agli acidi arachico e lignocerinico e abbassa fortemente il punto di fusione del loro miscuglio. Questa eccezione che fa l'olio di cotone, rimasta fin qui inosservata, ci costringe prima a lavare molto più a lungo con alcool a 70° e poi a fare una seconda cristallizzaziono dell'alcool e 90°. Con che però si ottiene anche in questo caso particolare di arrivare ad avere gli acidi solidi dell'olio di arachide assolutamente puri. E questa seconda cristallizzazione necessaria in un caso, abbiamo voluto poi adottare per tutti, inquantochè facile e breve com'è, reca pertanto il grande vantaggio di arrivare sempre ad avere un prodotto puro e di composizione costante, che ci *consente* la valutazione esatta dell'olio di arachide contenuto in nn miscuglio.

[2] Nel caso che il precipitato avuto colla prima cristallizzazione sia piccolissimo, si farà la seconda cristallizzazione con uua minore quantità di alcool a 90°.

l' oltimo tenue inalbamento al liquido ed averlo limpidissimo; e quindi si rimette a cristallizzare. Tre ore dopo che la precipitazione cominciò, si filtra; e raccolto tutto il precipitato nel filtro, lo si lava, prima con 20 o con 30 cc. di alcool a 90°, a 10 cc. per ogni volta, e poi, con alcool a 70°, proseguendo fino a che quest' alcool che filtra non lascia più per evaporazione residuo apprezzabile. Dopo di che si ridiscioglie tutto il residuo rimasto nel filtro, in alcool assoluto bollente, raccogliendo il filtrato entro un cristallizzatore, già turato: poi se ne fa evaporare tutto l'alcool, si secca il residuo fino a peso costante (ciò che si ottiene scaldandolo per un'ora a 100°); e in fine, di esso residuo pesato determinasi il punto di fusione, servendosi per questo del metodo del tubicino capillare a bolla, aperto alle due estremità e curvato ad U.

In questo modo operando si arriva sempre ad ottenere un miscuglio di acido arachico e lignocerinico, assolutamente puri, fondente tra' 74° e 75°,5; dal cui peso è agevole dedurre subito la quantità esatta di olio d' arachide che si trova a essere nel miscuglio che si saggia.

Per far ciò occorre di sapere: 1° che l'olio di arachide contiene una somma di acidi della serie $C_n H_{2n} O_2$, fondente a 74-75°,5, che varia un po' col variare della qualità dei semi da cui si estrae e dal modo di estrazione; la quale somma oscilla, per le nostre esperienze, e quindi in pratica, tra gr. 4,30 e gr. 5,40 %, una quantità media di gr. 4,80 %; — 2° che questi acidi grassi puri, che sono insolubili nell'alcool a 70°, alla temperatura ordinaria, sono però un poco solubili nell' alcool a 90°.

Vedremo nella nota che segue la dimostrazione di questi due fatti: qui basti stabilire che la solubilità dei due acidi, arachico e lignocerinico, nell' alcool a 90°, è differente, e che perciò se i coefficienti da adottarsi debbono variare col divenire molto piccole le quantità di cotesti acidi puri che si va cristallizzando. Sperimentalmente ci risultò potersi adottare questi coefficienti mediani:

100 cc. di alcool a 90⁰ sciolgono:

	a T = 15°	a T = 17°,5	a T = 20°
1°) di una quantità di acidi fondenti a 74°-75°,5, compresa tra gr. 2,70 e gr. 0,50	gr. 0,070	gr. 0,080	gr. 0,090
2°) per una quantità compresa tra gr. 0,47 e gr. 0,17	gr. 0,050	gr. 0,060	gr. 0,070
3°) per una quantità pari o inferiore a gr. 0,05.	gr. 0,031	gr. 0,040	gr. 0,045

E quindi, pesati che si abbiano i detti acidi arachico e liguocerinico, puri, si aggiungerà al loro peso, la quantità che ne avrà sciolta l'alcool a 90⁰, adoperato per le due cristallizzazioni e pei lavaggi; e così si troverà la somma dei detti acidi contenuta dai 20 gr. di olio saggiato; la quale somma moltiplicata in prima per 5, per riportarla a gr. 100 di olio, e poi divisa per 0,048 ci darà, in fine, la quantità di olio di arachide che in codesto olio era contenuta.

In questo modo siamo arrivati facilmente e presto a stabilire con piena sicurezza la presenza dell' olio di arachide, e a dosarne pure la quantità, anche quando era presente in proporzione inferiore al 5 %; e qualunque, d' altronde, fosse la natura degli olii e la complessità dei miscugli che si venivano saggiando.

Conchiudendo, quindi, possiamo dire, che il metodo ora esposto reca il modo di stabilire, securamente, se un olio qualunque contiene o pur no, olio di cotone, olio di sesamo, olio di arachide, dando di quest' ultimo anche la quantità: e ciò consente di fare anche là dove codesti olii non sieno presenti altro che in quantità veramente minime.

È questa, di già, una notabile estensione del metodo che avevamo avanti proposto per l' olio di cotone. Tuttavia chi ripensi, come sia assai difficile che i differenti olii vegetali non contengano, ognuno, qualche costituente particolare che gli distingua, di un modo sicuro, come i tre olii or ora studiati, l' uno dagli altri, intender deve che il nostro metodo potrà facilmente acquistare una estensione molto maggiore. D' altro canto, è cosa certa che tali particolari costituenti degli olii si devon venir raccogliendo o insieme agli acidi grassi liquidi, il che è di lunga più proba-

bile, o insieme cogli acidi grassi solidi: e che in entrambi i casi si avranno dei prodotti puri ne' quali sarà facile di ritrovare le reazioni atte a caratterizzarli, offrenti un grado di sicurtà assoluta.

Con questo metodo, che viene a liberare in prima, gli olii da saggiare di tutto che è caratteri secondari ed accidentali od impurezze, per attaccarsi poi soltanto a dei loro costituenti costanti, che separa e raccoglie in istato di conveniente purezza; si contribuisce, dunque, oltre che a chiudere una buona volta il regno delle reazioni empiriche, operantesi su gli olii direttamente, e tutte incerte quindi ed equivoche, a comporre anche per le materie grasse un capitolo della Chimica analitica che, pur rimanendo tra i più ardui, si dimostri tuttavia razionale e sicuro al pari degli altri.

In un'altra prossima nota dimostreremo, intanto, che il metodo ora esposto per l'analisi degli olii, consente di determinare un'altra importante costante; e che lo si può pure applicare all'analisi delle materie grasse concrete; per le quali, e segnatamente per gli strutti, la cui analisi è pur ora tanto controversa, reca il modo per arrivare ad una sicura diagnosi.

APPENDICE

Sulla determinazione quantitativa dell' olio d' arachide.

Nel metodo or ora descritto per determinare quantitativamente l' olio di arachide presente nei miscugli si è fatto ricorso a risultati sperimentali che si dilungano notabilmente da quelli fin a oggi noti e universalmente accettati. D' uopo è quindi subito chiarirli e giustificarli almeno sommariamente, riserbandoci di svolgerli con la dovuta ampiezza in una memoria che sarà pubblicata, tra breve, negli *Annali del Laboratorio chimico centrale delle Gabelle*.

Dallo studio di molti olii di arachide genuini, sia preparati da noi, sia del commercio, sperimentammo tanto da soli, quanto mescolati in vario modo con altri olii commestibili, siamo arrivati a stabilire, che, ciò che cristallizza dall' alcool a 90°, non è mai, come generalmente si ritiene, acido arachico solo, ma sì bene un

miscuglio di duo acidi della serie $C_n H_{2n} O_2$; e precisamente un miscuglio di acido urachico ($C_{20} H_{40} O_2$) e di acido lignocerinico ($C_{24} H_{48} O_2$). E, ancora, ciò che più importa, che la somma di questi due acidi puri contenuti nell'olio di arachide, e che il nostro metodo consente di esattamente trovare, è di non poco superiore a quella che si era potuta estimare cogli altri metodi.

Svolgeremo in altra nota " *Sugli acidi grassi che compongono l'olio di arachide* „ la prima di queste due affermazioni: qui ci terremo paghi al dire, su tale proposito, che le nostre esperienze hanno confermato quello ricerche di Kreiling (¹) che conchiudevano l'olio di arachide contenere un acido fondente intorno a 81°, identico all'acido lignocerinico già ricavato da Hell e Hermann dal catrame del legno di faggio (²). Già, anche nel primo cristallizzare, dall'alcool a 90°, degli acidi grassi solidi, da noi ricavati dall'olio di arachide, appare evidente trattarsi di due anzi che di un solo composto: stante che si veggono a separarsi, a misura che la temperatura si abbassa, due distinte forme di cristalli: degli aghi lucenti, esilissimi, che si raccolgono in ciuffi; e delle foglioline tenuissime dotate di splendore madreperlaceo. E ricristallizzando più e più volte, prima dall'alcool a 90° e poi da quello a 95 e 97°, quei primo prodotto, siamo arrivati ad averne prodotti che fondevano a temperature sempre più alte; infino a giungere ad un acido cristallizzato unicamente in sottilissimi aghi raccolti in fiocchi bianchi, fondenti intorno a 80°; vale a dire, ad avere il solo acido lignocerinico.

Col metodo originario di Renard e colle modificazioni descritte dipoi da altri chimici, si è ottenuto, dai varii olii di arachide, da 4 a 5 °/₀ di ciò che si diceva acido arachico, avente un punto di fusione che sta tra 69°,5 e 72°. Col nostro metodo, per contro, si ottenne da 4,3 a 5,4 °/₀ di un miscuglio di acidi arachico e lignocerinico, fondente tra 74° e 75°,5; il quale miscuglio trovammo corrispondere, nel fatto, a una quantità compresa tra gr. 5,5 e 6,7 °/₀ dei detti acidi, avente un punto di fusione tra 70° e 71°.

La cagione di questa differenza di risultati è duplice: in prima deriva da che gli altri metodi nel loro luogo andamento involgono

(¹) V. Berl. Berich. XX, pag. 880.
(²) V. Berl. Berich. XIII, pag. 1713.

notabili ragioni di perdite, e poi dal fatto che i coefficienti di solubilità stabiliti dal Renard per l'acido arachico, sono inferiori al vero. Il Renard stabiliva, in fatti, che 100 cc. di alcool a 90° sciolgono: a 15° gr. 0,022 e a 25° gr. 0,045 di acido arachico: ed applicava (e dopo di lui tutti applicarono) questi coefficienti di solubilità al calcolo dell'acido arachico che coi sopra citati metodi si ottiene, fondente, cioè, tra 69°,5 e 72°. Ora: una copiosa serie di esperienze ci ha dimostrato che un coefficiente di solubilità unico non si può, per una data temperatura, avere: inquantochè dall'alcool cristallizza sempre un miscuglio di due acidi dotati di una diversa solubilità, talmente che il loro miscuglio ci presenta un coefficiente di solubilità assai più piccolo e decrescente quando assai piccola e scemante si è la quantità di esso che si fa cristallizzare. Ma che però, in nessun caso pratico, nè meno là dove la quantità degli acidi arachico e lignocerinico puri che si cristallizzavano, corrispondevano a quelle che si posson trovare nei miscugli in cui l'olio d'arachide entra solo nella proporzione del 5 %, si verificavano coefficienti di solubilità così bassi come quelli fissati dal Renard.

Diamo qui, raccolti insieme, i coefficienti di solubilità da noi trovati:

Solubilità del miscuglio di acidi grassi fondente tra 74°-75°,5 in 100 cc. di alcool a 90° (1).

Quantità di acidi grassi impiegata	Punto di fusione	a T = 15	a T = 17°,5	a T = 20°	
gr. 2,7000	74°,3-74°,5	0,0729	0,0820	0,0910	Le quantità di acido arachico e lignocerinico prese qui corrispondono a più di 20 gr. di olio d'arachide.
» 1,5600	75°,1-75°,5	0,0715	0,0801	0,0922	
» 1,2506	74°,8-74°,5	0,0730	0,0811	0,0902	
» 1,0000	74°,3-74°,5	0,0688	0,0866	0,0914	Quantità dei detti acidi corrispondente a circa gr. 20 di olio d'arachide.
» 0,9604	74° -74°,6	0,0680	0,0869	0,0918	
» 0,5503	74° -74°,6	0,0650	0,0806	0,0879	Quantità corrispondente a circa 20 gr. di miscugli, contenenti 50 % di olii d'arachide.
» 0,5008	74° -74°,6	0,0643	0,0799	0,0844	
» 0,3895	74°,4-75°,5	0,0602	0,0673	0,0740	Corrispondente a gr. 20 di miscuglio al 40 % circa di olio d'arachide.
» 0,2615	74° -75°	0,0539	0,0610	0,0686	Corrisp. a gr. 20 di miscuglio al 27 % circa.
» 0,1690	74° -75°	0,0447	0,0544	0,0662	Corrisp. a gr. 20 di miscuglio al 18 % circa.
» 0,1065	74° -75°	0,0343	0,0402	0,0472	Corrisp. a gr. 20 di miscuglio all'11 % circa.
» 0,0504	74°,4-75°,5	0,0301	0,0398	—	Corrisp. a gr. 20 di miscuglio al 5 % circa di olio di arachide.
» 0,0505	74°,2-74°,6	0,0314	0,0410	—	

(1) L'andamento decrescente del coefficiente di solubilità che qui si osserva procede verisimilmente, da ciò, che la soluzione alcoolica non è satura di ambedue gli acidi grassi. Io non ho potuto qui studiare sostanze che dopo avvenuta la soluzione nell'alcool cristallizzano, il così detto "Bodenkörpers„ che avrebbero forse assai rischiarato l'interessante problema che da queste esperienze sorge; e che non per anche risoluto dall'esperienza credo nè meno fin qui indagato teoricamente. È però mio intendimento di fare questa ricerca, e di studiare pure, su tale proposito, un miscuglio sperimentale.

D'onde si può dedurre, per la pratica, i coefficienti di solubilità media che abbiamo indicati avanti, nel metodo generale. Applicando cotesti coefficienti ai risultati analitici che avevamo ottenuti con olii di arachide di provenienze diverse e di vario modo di estrazione, abbiamo constatato che il contenuto loro di acidi arachico e lignocerinico, con un punto di fusione compreso fra 74 e 75°, oscillava tra gr. 4,30 e 5,40 %; e quindi, potevasi fissare quale contenuto medio per gli olii d'arachide che vanno in commercio, questo di gr. 4,80 %.

Ecco ora il contenuto in acidi arachico e lignocerinico di taluni di questi olii:

Olio estr. da noi da Arachidi di Buenos Aires (per pressione tra 45 e 50°)		: trovato	gr. 5,24 %	a p. f.	74°,4-74°
» » » » »	(mediante etere)	: »	» 4,92	»	» 74°,2-74°,
» Rufesque extra	(prima pressione)	: »	» 4,31	»	» 74°,2-74°
» » fine	(seconda pressione)	: »	» 4,55	»	» 74°,4-75°,
» Gambia extra	(prima pressione)	: »	» 4,59	»	» 74°,5-75°,
» d'arachide del commercio	(proven. francese)	: »	» 5,33	»	» 74°,1-74°,
» » » »	(» spagnuola)	: »	» 5,40	»	» 74°,3-75°,

Diamo, infine, nel seguente specchietto, tutta una serie di determinazioni fatte con miscugli di un olio di oliva con un olio d'arachide commerciale, di provenienza francese, per riassumere i risultati che si ottengono col nostro metodo, e porre in rilievo la sensibilità sua e la esattezza cui consente di toccare:

OLIO SPERIMENTATO	Temper. a cui comincia la precipitaz. da 100 cc. di alcool a 90°	Quantità di alcool a 90° stata adoperata	ACIDO ARACHICO E LIGNOCERINICO					Percentuale di olio di arachide corrispondente ai risultati ottenuti
			gr. rimasti sciolti nell'alcool a 90° adoperato	gr. che si sono pesati	totale gr. trovati per 20 gr. di olio	totale gr. trovati per 100 gr. di olio	punto di fusione	
1°) Olio d'arachide puro=100 %	37°,7	260cc. (a T=15° =0,068 %)	0,1768	0,8894	1,0662	5,3300	74°,1-74°,3	circa 100 %
2°) Olio d' arachide 60 %, » d' oliva 40 %	31°,8	150cc. (a T=17°,5 =0,06 %)	0,1200	0,5231	0,6431	3,2155	74° -74°,6	60 %
3°) Olio d' arachide 50 %, » d' oliva 50 %	29°	250cc. (a T=15° =0,06 %)	0,1500	0,3931	0,5431	2,7155	74°,2-74°,6	50 %
4°) Olio d' arachide 40 %, » d' oliva 60 %	25°,5	280cc. (a T=15° =0,0539 %)	0,1509	0.2770	0,4279	2,1395	74°,5-75°,1	40 %
5°) Olio d' arachide 30 %, » d' oliva 70 %	23°,2	260cc. (a T=15° = 0,05 %)	0,1300	0,2056	0,3356	3,3560	74°,1-74°,6	31 %
6°) Olio d' arachide 20 %, » d' oliva 80 %	21°	250cc. (a T=15° =0,040 %)	0,1000	0.1412	0,2400	1,2000	73°,9-74°,4	22 %
7°) Olio d' arachide 10 %, » d' oliva 90 %	18°,8	220cc. (a T=15° =0,031 %)	0,0682	0,0514	0,1196	0,5980	74°,4-74°,6	11 %
8°) Olio d' arachide 5 %, » d' oliva 95 %	16°,7	150cc. (a T=15° =0,03 %)	0,0434	0,0241	0,0675	0,3375	73° -73°,5	— —

Gli stessi risultati abbiamo ottenuto con miscugli in cui l'olio d'oliva era sostituito dagli olii di sesamo, di colza, di cotone, di maiz. E quindi, possiam dire, che, come appare evidentemente dall'ultimo specchietto, il metodo che raccomandiamo consente pure una esatta determinazione della quantità dell'olio di arachide presente in un miscuglio qualunque di olii commestibili. E quanto alla sensibilità di esso metodo, possiam dire, che attuato nella forma da noi descritta consente di dosare con tutta sicurezza fino il 10 $^0/_0$ di olio di arachide; e con grandissima approssimazione infine il 5 $^0/_0$ soltanto di questo olio aggiunto in un miscuglio. Però quando la prima cristallizzazione dall'alcool a 90^0 appaia piccolissima quantità, si può facilmente accrescere la sensibilità del metodo col ridistillare l'alcool e poi fare con molta minor quantità di esso le due cristallizzazioni.

Intorno ad alcune reazioni di fluoruri metallici; nota I di E. PATERNÒ ed U. ALVISI.

Uno di noi già molti anni indietro, a proposito dello studio dei composti organici fluorurati, aveva accennato che l'acido fluoridrico poteva venir facilmente spostato dal suo sale d'argento da acidi anche organici e relativamente deboli, quali il carbonico, il cianidrico, l'acetico (Gazz. chim., T. XI, p. 90, 1881).

Berthelot e Guntz (C. R., t. 98, p. 395 e p. 463, 1894) hanno in seguito studiato dal punto di vista termico queste ed altre reazioni analoghe di reciproco spostamento tra l'acido fluoridrico ed altri acidi.

In questi ultimi tempi abbiamo ripreso con indirizzo sperimentale più largo queste esperienze e, quantunque il nostro lavoro sia appena iniziato, vogliamo rendere conto di taluno dei risultati ottenuti.

1°. *Azione dell' acido ossalico sopra alcuni fluoruri metallici.*

Da molte esperienze, di cui citiamo ad esempio qualcheduna, risulta in generale che gli ossalati metallici poco solubili o inso-

labili nell' acqua sono nelle soluzioni acide per acido fluoridrico assai meno solubili di quello che sieno nelle soluzioni acide per acido cloridrico o nitrico o solforico, sperimentando in identiche condizioni di temperatura e con quantità uguali di soluzioni acquose, contenenti quantità equivalenti degli acidi stessi.

Così, se ad una soluzione di fluoruro ramico molto acida per acido fluoridrico, si aggiunga una soluzione acquosa di acido ossalico si ottiene un precipitato bianco fine, che ritiene con molta persistenza l' acqua igroscopica, e che, disseccato sull' acido solforico, diede all' analisi i seguenti risultati;

Gr. 0,625 di sostanza diedero dopo calcinazione gr. 0,309 di CuO.

Gr. 0,901, polverizzati e sospesi nell' acido solforico diluito e caldo, consumarono c.c. 112,7 di permanganato potassico $^n/_{10}$, quindi in 100 p.

	trovato	
Cu =	39,40	$= C^2O^4 = 55.03$,

risultati che conducono alla formola di Lowe: $2 Cu C^2O^4 + H^2O$.

Salvo il caso di soluzioni assai concentrate di acido fluoridrico, il rame rimasto in soluzione è solo in tracce. Oltre che con l'ossalato di rame, che è poco solubile nell' acido cloridrico diluito e ancor meno nell' acido solforico diluito, si sperimentò con l' ossalato manganoso. È noto che le soluzioni rispettivamente acide del cloruro, nitrato o solfato manganoso non precipitano con le soluzioni acquose di acido ossalico. Invece, trattando con una soluzione di acido ossalico una soluzione di fluoruro manganoso anche molto acida, relativamente parlando, per acido fluoridrico, il liquido colorasi in rosso-viola; riscaldando ed agitando la soluzione, il colore scompare e si forma un precipitato bianco granuloso della composizione $Mn C^2O^4 . 2H^2O$. Infatti:

Gr. 0,6103 di sostanza lasciarono dopo calcinazione gr. 0,26 di Mn^3O^4 e

Gr. 0,5463 di sostanza consumarono c.c. 60,91 di permanganato $^n/_{10}$, quindi in 100 p.

	trovato	calcolato per $Mn C^2O^4 2H^2O$
Mn	30,69	30,73
$= C^2O^4$	49,05	49,16.

Si ottiene quindi lo stesso ossalato che si forma trattando una soluzione acquosa di solfato manganoso con acido ossalico, mentre dal carbonato e dal cloruro Souchay e Leussen ebbero il salo $MnC^2O^4.5H^2O$. In quanto alla tinta viola che compare nella prima fase della reazione, basta rammentare che la soluzione di 1 p. di solfato manganoso in 30 p. d'acqua dà con la soluzione d'acido ossalico una colorazione violacea, che si attribuisce al sale $MnC^2O^4.3H^2O$.

La precipitazione del manganese nelle condizioni suaccennate non è completa, però ne restano in soluzione piccole quantità, e paragonando fra loro soluzioni contenenti quantità equimolecolari di cloruro e di fluoruro manganoso e quantità equivalenti rispettivamente di acido cloridrico e fluoridrico, quando le soluzioni cloridriche non precipitano affatto con acido ossalico quelle fluoridriche corrispondenti dànno dei precipitati abbondanti.

Più evidente è il fenomeno con i sali mercurici. È noto che una soluzione anche neutra di cloruro mercurico non precipita affatto con una soluzione di acido ossalico libero.

Invece, aggiungendo ad una soluzione molto acida per acido floridrico di fluoruro mercurico una soluzione acquosa satura a freddo di acido ossalico, si ottiene subito un precipitato bianco, che, come quello di rame e di manganese, ritiene con persistenza l'acqua igroscopica e che è ossalato mercurico HgC^2O^4. Infatti gr. 0,9954 di sostanza consumarono c.c. 69,05 di permanganato potassico $^n/_{10}$, quindi in 100 p.

	trovato	calcolato per HgC^2O^4
$= C^2O^4$	30,52	30,55

Molto più interessante, in ispecie dal punto di vista analitico, è il comportamento dei fluoruri metallici artificiali e naturali in presenza delle soluzioni acquose di acido ossalico. Da una serie di esperienze numerose, delle quali qui citiamo soltanto qualcheduna come esempio, risulta che riscaldando a b. m. per un tempo più o meno lungo un fluoruro metallico artificiale (e in tal caso l'attacco è naturalmente più rapido) o naturale, ridotto in polvere fine, con una soluzione acquosa concentrata di acido ossalico in eccesso, si riesce a scacciare completamente l'acido fluoridrico e

a trasformare quindi il fluoruro in ossalato. La reazione è tanto più rapida quanto più la soluzione di acido ossalico è concentrata o il fluoruro è meccanicamente diviso.

10 grammi di fluorina, di cui ci offrì un bel campione in cristalli il prof. Meli, polverizzati e passati al setaccio a 5000 maglie per cm.q., ei trattarono come sopra è detto. Dopo circa due giorni di riscaldamento il miscuglio conteneva già il 59,5 $^0/_0$ di ossalato di calcio (considerato come anidro); dopo circa 5 giorni la reazione era finita e nel miscuglio non c' erano più traccie di fluore. La reazione accade anche se, invece di un eccesso di acido ossalico, se ne adoperi la quantità corrispondente al rapporto $CaFl^2$ per $H^2C^2O^4.2H^2O$, ma con maggior lentezza e rimane incompleta, anche perchè nel riscaldamento un poco di acido ossalico vien decomponendosi di per sè.

Gr. 2 di fluoruro di magnesio, preparato artificialmente a secco, si riscaldarono a b. m. per circa 50 ore con gr. 4,06 di acido ossalico in soluzione acquosa (secondo il rapporto $MgFl^2$ per $H^2C^2O^4.2H^2O$); dopo qualche tempo si aggiunse altro acido ossalico per affrettare la reazione. Dopo filtrazione e lavaggio del miscuglio la soluzione conteneva piccole quantità di sale di magnesio e il residuo era formato di ossalato $MgC^2O^4.2H^2O$ senza più traccie di fluore. Infatti:

Gr. 0,3 di sale consumarono c.c. 40,4 di permanganato $^n/_{10}$, quindi in 100 p.

	trovato	calcolato per $MgC^2O^4.2H^2O$
$= C^2O^4$	59,25	59,45

Della cerite di Nya-Bastuàs (Schweden) venne disgregata a fusione con carbonato potassico. Raccolti gli ossidi dopo lisciviamento con acqua vennero trasformati in fluoruri. Gli ossidi constavano principalmente di Cerio e Lantanio con discrete quantità di ferro e di calcio e piccole quantità di altri metalli rari così esigue da non poterne determinar la natura.

Il miscuglio dei fluoruri seccato a 100^0 si trattò con eccesso di soluzione di acido ossalico a b. m. Si svolse acido fluoridrico e dopo 26 ore di riscaldamento il residuo conteneva già il 30 $^0/_0$ di acido ossalico (considerato anidro). Dopo tre giorni il residuo

insolubile nell' acqua non conteneva più traccio di fluore e constava essenzialmente di ossalati. Anche il fluoruro d' Yttrio ed il fluoruro di Torio, da noi preparati artificialmente ed essiccati a 100°, si decomposero facilmente per azione dell' acido ossalico e si ottennero gli ossalati corrispondenti, privi affatto di fluore.

Anzi queste reazioni ebbero da uno di noi un' applicazione pratica nell' analisi delle reticelle incandescenti Auer di già bruciate. A tale scopo gli ossidi vennero trasformati in fluoruri; questi in ossalati per l' azione, come è già descritta, delle soluzioni acquose di acido ossalico. La trasformazione di fluoruri in ossalati accade con evidente incremento di volume e, come pare da ricerche del dott. Clerici, senza che la forma della fibra vegetale nelle trasformazioni da ossidi a fluoruri ad ossalati venga alterata. L' avere questi metalli rari sotto la forma di ossalati è molto vantaggioso sia perchè con acido nitrico concentrato si possono facilmente trasformare in nitrati ciò che industrialmente è pratico, sia per la facilità di dosamento volumetrico col permanganato potassico, sia qualche volta per facilità di separazioni. Ora accenniamo soltanto a questa questione riserbandoci di tornare con particolari sull'applicazione delle reazioni descritte all' analisi qualitativa e quantitativa de' metalli, in ispecie di quelli comunemente denominati rari.

2°. *Azione dell' acido tartarico sulla fluorina.*

Anche l' acido tartarico in soluzione acquosa concentrata e per riscaldamento a b. m. decompone parecchi fluoruri, sebbene in modo notevolmente più lento di quello che faccia l' acido ossalico.

Gr. 1,67 di fluorina si fecero reagire con gr. 3,21 di acido tartarico (nel rapporto di una molecola di fluoruro di calcio per una di acido). Incominciò presto a caldo lo sviluppo di acido fluoridrico; per affrettarlo si aggiunse altro acido tartarico. Dopo 30 ore di riscaldamento solo gr. 0,30 di fluorina erano stati attaccati e la soluzione conteneva del sale di calcio. Dopo circa 70 ore la fluorina rimasta inattaccata era di gr. 0,71 circa. Rinnovando l'azione per un tempo molto più lungo si riuscì ad eliminare completamente l' acido fluoridrico.

3°. *Azione dell'acido solforoso sui fluoruri ramico e mercurico.*

Se ad una soluzione di fluoruro ramico, molto acida per acido fluoridrico, si aggiunge una soluzione acquosa di anidride solforosa, lentamente a freddo e più presto a caldo, il liquido diventa verde cupo, intorbida e depone minuti cristallini rosso-rubino. La precipitazione del rame è incompleta; la polvere cristallina rossa è il sale di Chevreul. Infatti gr. 0,3111 di sostanza diedero gr. 0,1910 di CuO, quindi in 100 p.

	trovato	calcolato per $Cu^2SO^3.CuSO^3.2H^2O$.
Cu	48,95	49,09

Mutando le condizioni, cioè disciogliendo in una soluzione acquosa di acido solforoso il fluoruro ramico, si forma lo stesso sale: infatti gr. 0,44 di sostanza diedero gr. 0,2710 di CuO, quindi in 100 p.

	trovato	calcolato per $Cu^2SO^3.CuSO^3.2H^2O$
Cu	49,11	49,09

Così pure facendo passare una corrente di anidride solforosa sul fluoruro ramico sospeso nell'acqua esso distogliesi bene, il liquido riscaldasi da sè e in meno di un'ora si depone il sale di Chevreul. Infatti

gr. 0,3552 di sostanza così preparata diedero gr. 0,2175 di CuO, quindi in 100 p.

	trovato	calcolato per $Cu^2SO^3.CuSO^3.2H^2O$
Cu	48,81	49,09

Dopo la precipitazione del sale di Chevreul, le soluzioni contengono sempre del solfato di rame. La reazione procede quindi come la descrisse A. Étard (C. R. t. 93, p. 725, 1881) tra l'acido solforoso e l'acetato di rame. Anche in questo caso il comportamento dell'acido fluoridrico è paragonabile dal punto di vista dell'energia a quello dell'acido acetico, così la solubilità degli ossalati nelle soluzioni acide per acido acetico somiglia a quella degli

ossalati nelle soluzioni acide per acido fluoridrico, così le soluzioni molto acide per acido fluoridrico di fluoruro di cobalto (come quelle acetiche di acetato) precipitano benissimo con nitrito potassico.

Quando ad una soluzione di fluoruro mercurico molto acida per acido fluoridrico si aggiunge una soluzione di acido solforoso, secondo le quantità messe a reagire e la temperatura, si ottiene o un precipitato bianco (che contiene acido solforoso e solforico e mercurio pare allo stato mercuroso e mercurico) o un precipitato giallo o del mercurio metallico o dei miscugli dell'uno con l'altro. La reazione un po' complessa forma attualmente oggetto delle nostre ricerche.

4.° *Comportamento delle soluzioni acide di fluoruro d'argento.*

Aggiungiamo per ora come complemento qualche nota sul comportamento del fluoruro d'argento. Esso fu preparato disciogliendo in un eccesso di acido fluoridrico l'ossido umido e filtrando dal residuo. La soluzione *molto acida* (e in tutte le reazioni si ebbe cura che tale restasse) precipita con tutti quei corpi con i quali non precipitano le soluzioni d'argento anche debolmente acide per acido nitrico, e cioè dà precipitato con soluzioni di arseniato, cromato e nitrito potassico (meno intensamente con arseniato potassico) c inoltre bene con acido cloroplatinico e con soluzione di acido solforoso libero.

Intorno ad alcune reazioni di fluosali e fluossisali; nota II di E. PATERNÒ e di U. ALVISI.

In una precedente Nota presentata all'Accademia abbiamo descritte alcune reazioni di fluoruri metallici[1]. Ci sembra di qualche interesse dare ora qualche cenno sopra alcune reazioni di fluosali e fluossisali, riserbandoci di ritornar poi più ampiamente su tutto l'argomento.

1.° *Azione dell'acido ossalico sopra alcuni fluosali e fluossisali.*

Operammo quasi sempre con fluosali e fluossisali potassici e dalle esperienze eseguite possiamo dedurre che, trattando un fluosale o fluossisale potassico in soluzione acquosa, anche leggermente acida per acido fluoridrico, con una soluzione acquosa contenente tanto acido ossalico quanto corrisponda per equivalente alla somma degli elementi elettronegativi del sale complesso (cioè che si corrispondano molecolarmente secondo le valenze) si ha decomposizione del sale complesso stesso, con separazione da un lato del fluo o fluossiacido corrispondente e dall'altro del quadriossalato potassico che viene a precipitarsi in gran parte.

Così, trattando una soluzione acquosa di gr. 10 di fluoridrato potassico con una soluzione acquosa di gr. 16 di acido ossalico (secondo il rapporto $KHFl^2$ per $C^2O^4H^2.2H^2O$), si forma, agitando, un precipitato bianco cristallino, purchè le soluzioni non sieno diluitissime, che, seccato tra carta, diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,5003 di sostanza consumarono c. c. 78,95 di permanganato $^n/_{10}$ e gr. 1,6524 diedero dopo calcinazione gr. 0,4512 di carbonato potassico, quindi per 100 p.

	Trovato	Calcolato da $KHC^2O^4.H^2C^2O^4 2H^2O$
$=C^2O^4$	69,43	69.29
K^2CO^3	27,30	27,16

Concentrando il liquido, donde si separò l'abbondante cristallizzazione, svolgesi acido fluoridrico.

Gr. 5 di fluosilicato potassico si riscaldarono a b. m. con una soluzione acquosa di acido ossalico nel rapporto K^2SiFl^6 per $3C^2O^4H^2.2H^2O$.

Dopo circa 12 ore di riscaldamento si filtrò dal residuo, e dal liquido concentrato cristallizzò il quadriossalato potassico. Infatti gr. 0,4198 di esso sale consumarono c. c. 66 di permanganato $^n/_{10}$ e gr. 1,0118 diedero dopo calcinazione gr. 0,2732 di K^2CO^3, quindi per 100 p.

	Trovato	Calcolato da $KHC^2O^4.H^2C^2O^4.2H^2O$
$=C^2O^4$	69,17	69,29
K^2CO^3	27	27,16

L'attacco del fluosilicato per azione dell'acido ossalico è abbastanza rapido; dopo 24 ore circa di riscaldamento i 5 gr. sono completamente decomposti.

Trattando una soluzione acquosa di fluossiuranato tripotassico con una soluzione acquosa calda e concentrata di acido ossalico in eccesso, a mano a mano che il liquido si raffredda, e agitando, si depone una sostanza bianca cristallina, che, seccata tra carta, diede all'analisi i risultati corrispondenti alla composizione del quadriossalato potassico, infatti:

Gr. 0,2850 consumarono c. c. 45 di permanganato $^n/_{10}$ e gr. 0,5804 lasciarono dopo calcinazione gr. 0,1462 di K^2CO^3, quindi per 100 p.

	Trovato	Calcolato da $KHC^2O^4.H^2C^2O^4.2H^2O$
$=C^2O^4$	69,47	69,29
K^2CO^3	27,56	27,16

Concentrando la soluzione gialla, donde si separò il quadriossalato, svolgesi abbondantemente acido fluoridrico.

Gr. 10 di fluossitungstato potassico normale si disciolsero in molta acqua, lievemente acidulata con acido fluoridrico, e si trattarono con una soluzione di gr. 15 di acido ossalico (nelle porzioni: $WO^2Fl^2 2KFl.2H^2O$ per $4C^2O^4H^2.2H^2O$) e si concentrò a b. m. Si deposero de' cristalli di abito prismatico con faccette terminali ben sviluppate nel senso dell'asse cristallografico della *z* e con clivaggio ben distinto. Questo sale, che è un po' giallastro se resta impregnato di acido tungstico, e quadriossalato potassico. Infatti gr. 0,3663 di sostanza consumarono c. c. 57,5 di permanganato potassico $^n/_{10}$ e gr. 0,3100 diedero dopo calcinazione gr. 0,0834 di K^2CO^3 qnindi per 100 p.

	Trovato	Calcolato da $KHC^2O^4.H^2C^2O^4.2H^2O$
$=C^2O^4$	69,06	69,29
K^2CO^3	26,90	27,16

Separati i cristalli e concentrando, il liquido intorbida separandosi una sostanza gommosa giallastra e svolgendosi acido fluoridrico.

Operando col fluossimolibdato potassico si ottengono reazioni analoghe.

Eseguimmo anche così sommariamente alcune esperienze di saggio sull'attacco di alcuni minerali di terre rare, prima con acido fluoridrico poi con acido ossalico. Ne diamo qualche cenno riserbandoci di proseguirne lo studio e di tentare le separazioni.

Della Cerite di Nya-Bastnass venne attaccata convenientemente con acido fluoridrico, e il miscuglio de' fluosilicati di Cerio, Lantanio etc. dopo lavaggio, ed essiccamento, si trattò a b. m. con una soluzione concentrata ed in eccesso di acido ossalico. Dopo circa 48 ore di riscaldamento a b. m. il miscuglio non conteneva più fluoro e i fluosilicati eransi trasformati in ossalati.

Un campione di Gadolinite (fornito dal sig. A. Krantz di Bonn) venne convenientemente attaccato con acido fluoridrico. Il miscuglio risultante, contenente il fluosilicato d'Yttrio con un po' di fluosilicato di Cerio ecc., lavato e seccato a 100°, si riscaldò per circa 25 ore a b. m. con una soluzione concentrata di acido ossalico.

Si riprese con acqua, e il residuo dopo lavaggio si seccò a 100°. Esso non conteneva più che traccie di fluore e constava principalmente di ossalati. Gr. 0,5 di tale residuo consumarono c.c. 70,3 di permanganato $^{n}/_{10}$.

Non si esclude naturalmente che il consumo del permanganato possa essere in piccola parte dovuto anche all'ossidazione di qualche corpo che da una forma inferiore di combinazione passi alla superiore, come per es. per i sali cerosi.

Più importante in specie dal punto di vista della chimica analitica, ci sembra il descrivere il comportamento di alcuni composti fluorurati naturali, quando estremamente divisi vengano per qualche tempo riscaldati a b. m. in presenza di una soluzione acquosa concentrata e in eccesso di acido ossalico.

Gr. 3 di criolite di Evigtok (Arksut Fjord, West-Grönland), polverizzati e passati al setaccio a 5000 maglie per cm. q., si riscaldarono per circa 12 ore a b. m. con una soluzione concentrata di

gr. 5,4 di acido ossalico (nel rapporto di $AlFl^3 . 3NaFl$ per $3C^2O^4H^2 . 2H^2O$), naturalmente raggiungendo a piccole quantità l' acqua a mano a mano che evaporava.

Dopo le prime 12 ore di riscaldamento, si aggiunsero, per affrettare la reazione altri 5,4 gr. di acido ossalico.

Dopo circa altre 30 ore di riscaldamento lo sviluppo dell'acido fluoridrico era assai diminuito. Riprendendo con acqua e filtrando rimasero solo traccio di residuo. La soluzione venne concentrata a b. m. Dalla prima cristallizzazione si ebbero gr. 2,50 circa di cristalli fini, che erano di ossalato acido di sodio. Infatti:

Gr. 0,3086 di sostanza consumarono c. c. 47,5 di permanganato $^n/_{10}$ e gr. 0,122 diedero dopo calcinazione gr. 0,4956 di Na^2CO^3 quindi per 100 p.

	Trovato	Calcolato da $HNaC^2O^4.H^2O$
$=C^2O^4$	67,72	67,69
Na^2Co^3	40,62	40,76

Dalla seconda cristallizzazione si ottenne dell'acido ossalico contenente *piccole quantità di fluoruro di sodio.* Rimase finalmente come residuo una sostanza siropposa, che a freddo cristallizzò in scaglie madreperlecee deliquescenti, risultanti di acido ossalico, allumina e soda. La presenza del fluoruro di sodio, che riscontrammo nei prodotti della 2ª cristallizzazione, ci potrebbe far supporre che nella decomposizione della criolite il primo a decomporsi sia il fluoruro d'alluminio poi quello di sodio. Tale ipotesi, oltre che è avvalorata da considerazioni teoriche, riguardanti l' affinità de' corpi tra loro, lo sarebbe anche dalla seguente esperienza:

Se si fa passare una corrente di vapor d'acqua sopra della criolite finamente polverizzata, contenuta entro una navicella di platino, collocata in una canna di ferro, mantenuta al rosso vivo, la criolite si decompone con formazione de' rispettivi ossidi e sviluppo di acido fluoridrico. La reazione prasenta nettamente due fasi, che si distinguono dalla quantità di acido fluoridrico sviluppantesi in un dato tempo. In principio e per un certo tempo lo sviluppo è, relativamente parlando, abbastanza rapido ed abbondante poi diviene lentissimo e in assai piccole quantità. Se a questo punto si prende il residuo, si tratta con acqua, questa diventa

alcalina ed asporta grandi quantità di fluoruro di sodio; resta indietro un miscuglio di allumina e di pochissima criolite inattaccata. Ciò che prova che nella 1ª fase l'acqua decompone al rosso la criolite in allumina, fluoruro di sodio e acido fluoridrico. Nella 2ª fase il vapor d'acqua attacca anche il fluoruro di sodio (ciò che provammo con esperienza diretta) ma assai lentamente.

Gr. 7 di Triplite dello Schlackenwald, finamente polverizzati, si riscaldarono per circa 25 ore a b. m. con gr. 10,5 di acido ossalico in soluzione acquosa concentrata. Ben presto cominciò lo sviluppo di acido fluoridrico, e il miscuglio cangiò d'aspetto aumentando di volume e prendendo una tinta verde giallastra. Per affrettare la reazione, si aggiunse verso la fine altro acido ossalico.

Quando lo sviluppo dell'acido fluoridrico cessò, si riprese il tutto con acqua e si filtrò. La soluzione conteneva acido ossalico, del ferro allo stato ferrico, piccole quantità di manganese e rilevanti di acido fosforico. Il residuo seccato a 100° pesava circa 8 gr., era bianco con lieve tinta giallo verdastra e risultava di ganga inattaccata, di ossalato ferroso, di molto ossalato manganoso, di traccio di ossalato di calcio e di traccie di fluore. Gr. 0,5 di questo residuo consumarono c. c. 49 di permanganato $^n/_{10}$, mentre gr. 0,5 del campione primitivo di triplite non ne consumava che c. c. 7,5 (per il suo sale ferroso).

Importa finalmente notare che la mica di litio fiorifera non viene attaccata così com'è dall'acido ossalico, come neanche dall'acido solforico. Però, dopo fusa al cannello e ridotta in polvere fina, viene attaccata con sviluppo di acido fluoridrico dalla soluzione acquosa di acido ossalico per riscaldamento a b. m.

2.° *Azione dell'acido tartarico su fluosali e fluossisali.*

Anche l'acido tartarico in soluzione acquosa, benchè assai meno energicamente dell'acido ossalico, decompone molti fluo- e fluossisali. Così dopo circa 3 giorni di riscaldamento gr. 2,19 di fluosilicato potassico vennero completamente decomposti con formazione di tartrato acido di potassico.

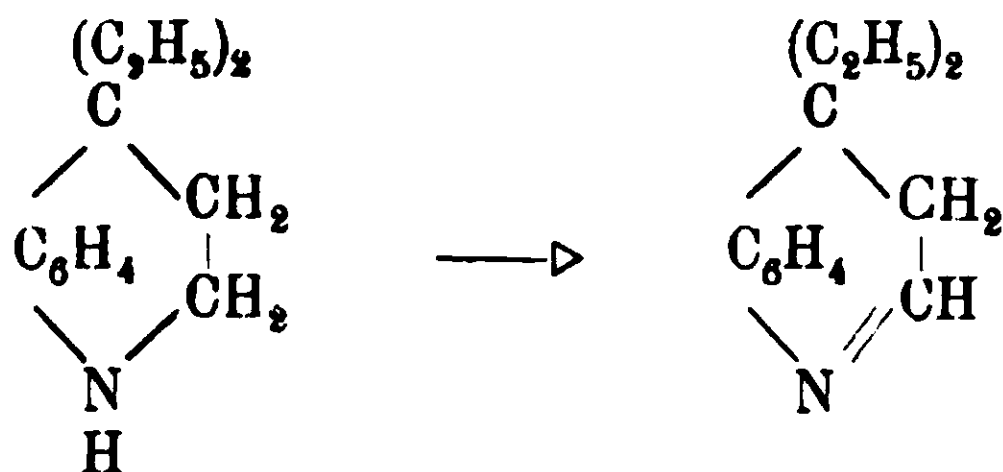
Di gr. 2 di criolite, trattati con un eccesso di acido tartarico in soluzione concentrata, dopo otto giorni ne erano decomposti gr. 1,20 e il liquido conteneva sale di alluminio e di sodio.

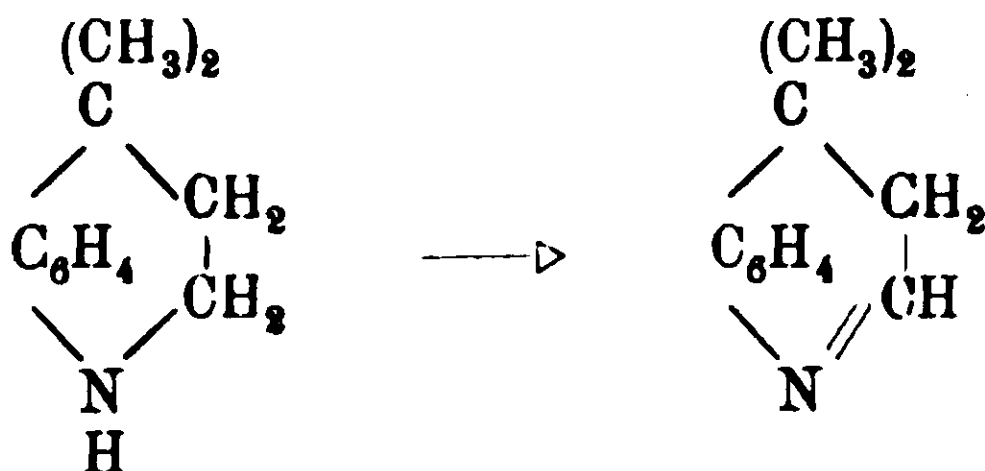
Sulla metilazione degli indoli; nota II di G. PLANCHER.

Le considerazioni fatte fin qui sulle basi derivanti dall' azione del ioduro di etile sul metilchetolo, si possono, non v'ha dubbio, estendere alle basi corrispondenti ottenute per azione del ioduro di metile. Nella serie di quest'ultime mancava finora, come si è visto, un termine corrispondente alla base $C_{13}H_{17}N$.

Recentemente ho potuto colmare questa lacuna per la seguente via:

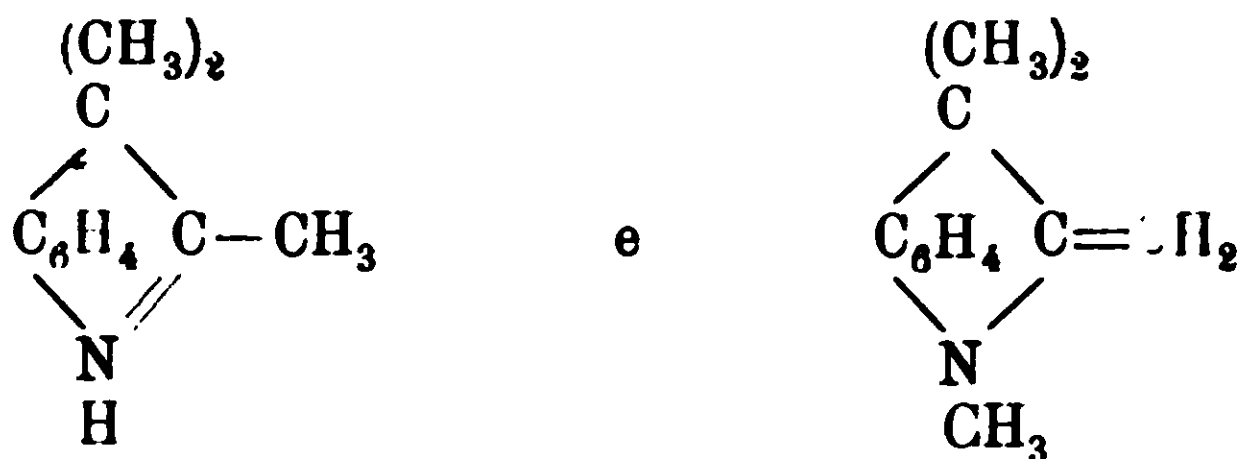
Dalle cosidette tetraidrochinoline terziarie si può in entrambe le serie per mezzo dell'acido iodidrico passare alle basi secondarie corrispondenti. Di queste la dietiltetraidrochinolina fu ottenuta anche dalla dietildiidrochinolina per riduzione con alcool e sodio, e di recente ho trovato che il passaggio inverso può effettuarsi a mezzo del permanganato a bassa temperatura

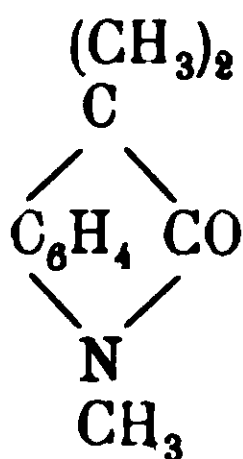
$$\begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ C \\ / \quad \backslash CH_2 \\ C_6H_4 \quad | \\ \backslash \quad / CH_2 \\ N \\ H \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ C \\ / \quad \backslash CH_2 \\ C_6H_4 \quad | \\ \backslash \quad /\!\!/ CH \\ N \end{array}$$

Estendendo questa reazione alla dimetiltetraidrochinolina ([1]) sono riuscito ad ottenere la base cercata $C_{11}H_{13}N$

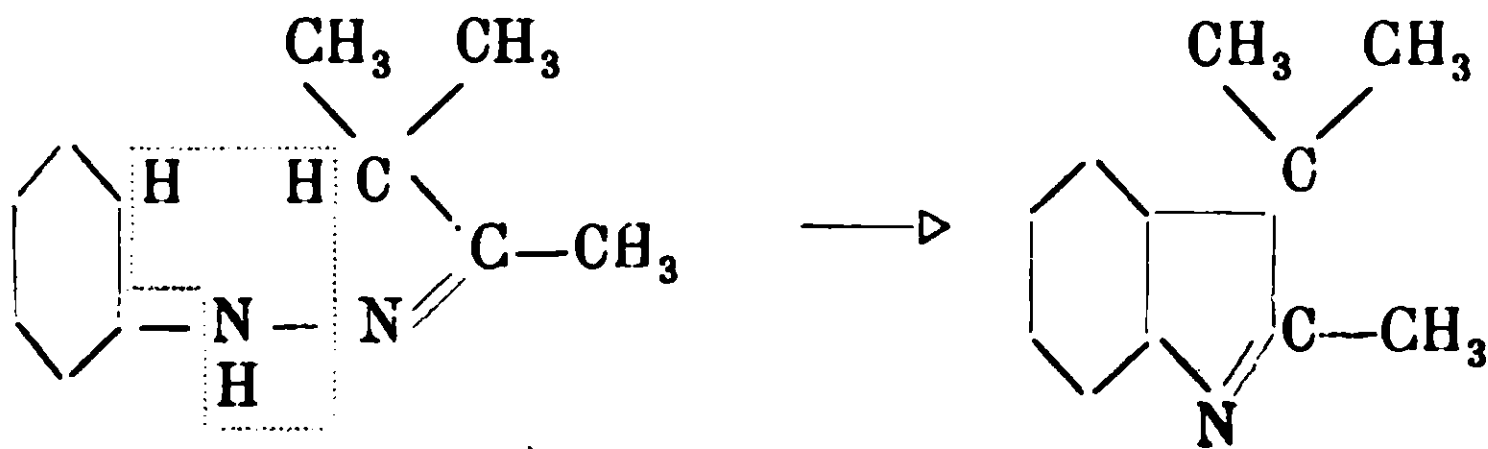
$$\begin{array}{c} (CH_3)_2 \\ C \\ / \quad \backslash CH_2 \\ C_6H_4 \quad | \\ \backslash \quad / CH_2 \\ N \\ H \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} (CH_3)_2 \\ C \\ / \quad \backslash CH_2 \\ C_6H_4 \quad | \\ \backslash \quad /\!\!/ CH \\ N \end{array}$$

([1]) Ferratini, Gazz. Chim. It., 23, 115.

la quale appunto come era da aspettarsi ha la più grande simimiglianza colla base $C_{13}H_{17}N$, che le corrisponde nella serie etilica. Colla nomenclatura che finora è stata usata essa sarebbe da dirsi *dimetildiidrochinolina.*

Seguendo invece il nuovo ordine di idee, al nuovo alcaloide $C_{11}H_{13}N$ e alla cosidetta trimetildiidroohinolina spettano le formolo

```
     (CH3)2                        (CH3)2
       C                             C
      / \                           / \
  C6H4   C—CH3        e         C6H4   C=CH2
      \ //                          \ /
       N                             N
       H                            CH3
```

Si vede subito che tale formola della diidrotrimetilchinolina spiega assai bene la sua ossidazione a trimetilindolinone ([1])

```
     (CH3)2
       C
      / \
  C6H4   CO
      \ /
       N
      CH3
```

Se tale poi era realmente la costituzione di queste due basi, esse dovevano ottenersi, la prima condensando con cloruro di zinco alcoolico il fenilidrazone del metilisopropilchetone,

```
            CH3  CH3                          CH3  CH3
              \  /                              \  /
  /\  H    H   C                          /\     C
 |  |           \                        |  |----|
 |  |            C—CH3      ——▷          |  |    |
  \/ —N  —  N //                          \/ \  //C—CH3
      H                                       N
```

e la seconda metilando la prima.

Le esperienze hanno confermate le mie previsioni. La base ot-

([1]) Ciamician e Piccinini, Gazz. chim. it., 27, α 389.

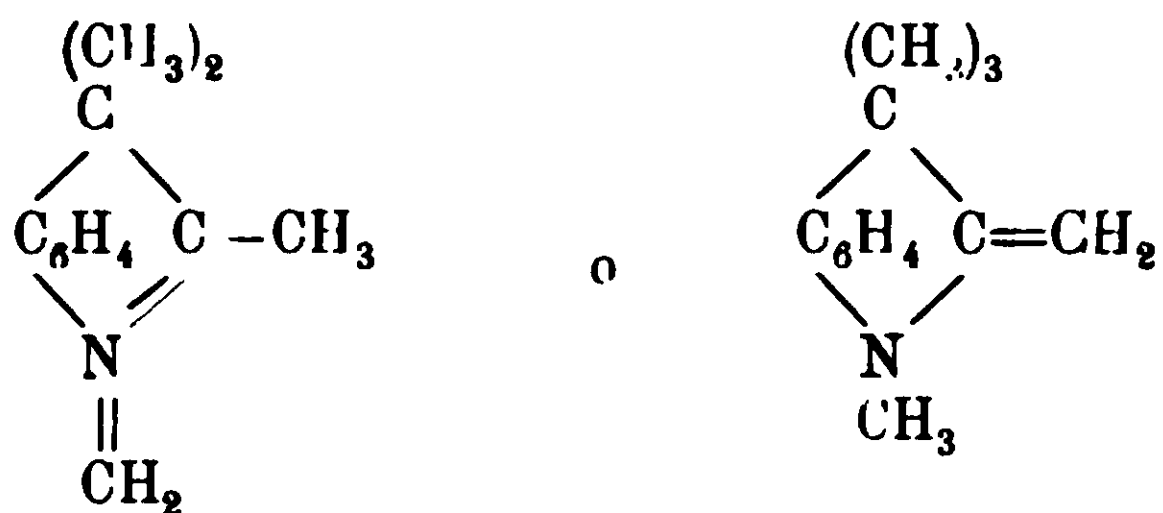
tenuta ha un forte odore zafferanico alquanto rinfressante, e dopo che ne conobbi bene le proprietà, mi formai la convinzione che anch'essa esiste nei prodotti della reazione del ioduro di metile sul metilchetolo, conforme alle osservazioni di Fischer ([1]).

Questa sintesi fu esposta in una breve Nota da me pubblicata nei primi giorni dell'anno corrente nella Chemiker Zeitung ([2]). In essa per il suo carattere di Nota preliminare io non esposi le formole che sono la più probabile conseguenza di questa sintesi, tanto più che tali formole, non avendo nessun precedente, dovevano essere confermate da argomenti ineccepibili. Invece nella presente reazione, di cui non si conosce ancora con certezza il meccanismo, non si poteva ritenere esclusa in modo assoluto la possibilità dell'allargamento del nucleo.

Perciò in quella Nota io mi riserbavo di estendere tale reazione ad altri chetoni ed alle fenilidrazine sostituite.

La più semplice di tali reazioni omologhe è evidentemente la sintesi diretta della cosidetta *trimetildiidrochinolina*, dal metilfenilidrazone del metilsopropilchetone che io avevo già eseguito da qualche mese, e che venne pubblicata recentissimamente da Brunner ([3]).

Egli ritiene che tale sintesi basti a provare per tale base le formole ([4])

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ N(=CH_2) \end{matrix}\right\rangle C{-}CH_3 \qquad \text{o} \qquad C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ N{-}CH_3 \end{matrix}\right\rangle C{=}CH_2$$

e ritiene a tale riguardo meno sicura la sintesi da me prima eseguita della stessa base ([5]) perchè la metilazione viene operata sotto

(1) Ann d. Chem., 252, 359.

(2) Chem. Zeitung, 22, 37.

(3) Berl. Berichte, 31, 615.

(4) Credo inutile occuparmi della prima di queste formole che non ha nessuna probabilità.

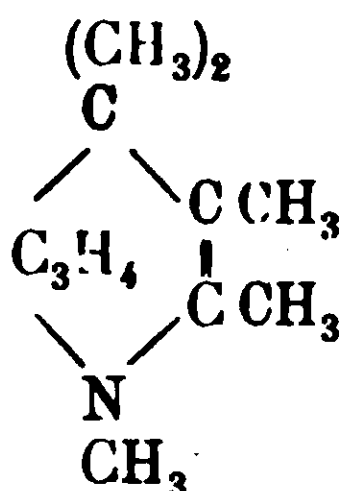
(5) Chem. Zeitung, 22, 37.

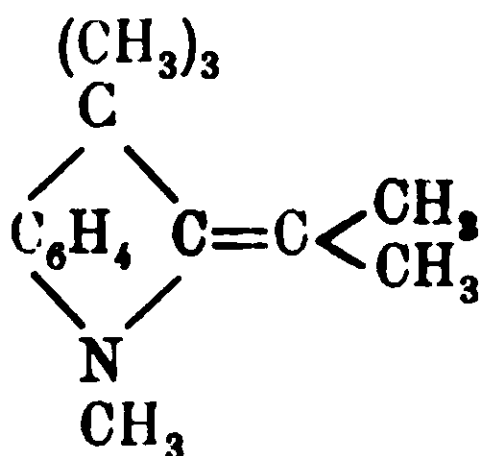
pressione [1]. Nessun altro invero, vorrà attribuire una influenza qualsiasi sull'andamento della reazione alla leggera pressione di 30 cm. di mercurio che si usa in tutte le metilazioni all' unico scopo di trattenere nell'apparecchio i vapori di ioduro di metile, nè paragonare questa pressione a quella che si raggiunge nella reazione di Fischer. A scanso però di ogni falsa interpretazione, dirò anche qui che la base $C_{11}H_{13}N$ si metila anche a temperatura ordinaria senza intervento di pressione alcuna.

Viceversa poi la reazione di Brunner non prova niente di più di ciò che era provato dalla mia e contro di essa valgono sempre le obbiezioni sopra accennate.

Per eliminare ogni dubbio erano necessarie altre ricerche che vennero da me eseguite e che ora espongo.

Per ulteriore metilazione della base di Fischer, Zatti e Ferratini [2] giunsero ad un alcaloide $C_{14}H_{19}N$ che secondo le formole fin qui usate sarebbe una *pentametildiidrochinolina* della costituzione seguente:

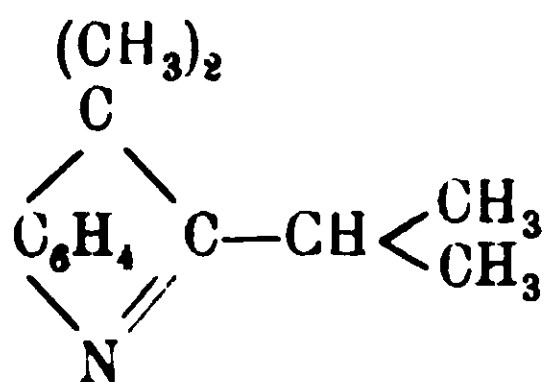
```
     (CH3)2
      C
    /   \
   /     C CH3
 C3H4    ‖
   \     C CH3
    \   /
      N
     CH3
```

Colla formola nuova esso non potrebbe avere che la costituzione seguente:

```
     (CH3)3
      C
    /   \
 C6H4    C=C< CH3
            \ CH3
    \   /
      N
     CH3
```

Analogamente alla base $C_{12}H_{15}N$ essa doveva ottenersi per con-

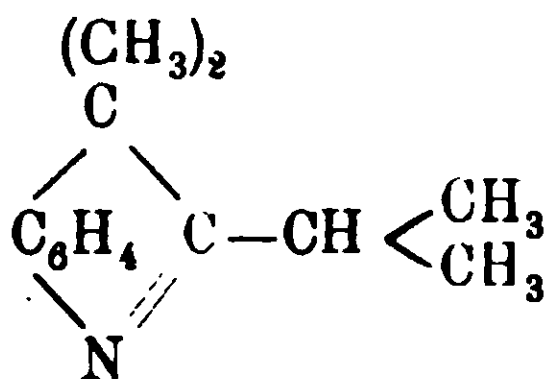
(1) Berl. Berichte, 31, 615.

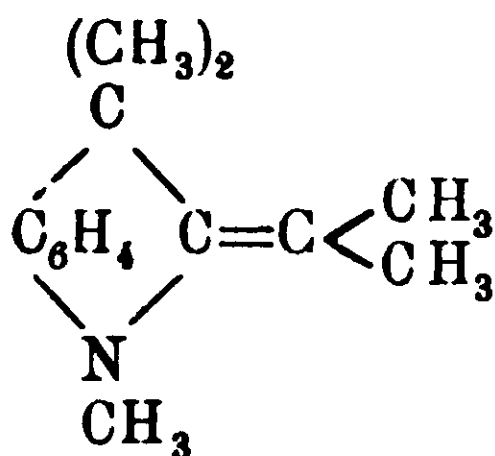
(2) Gazz. chim. it. 20-711 e 21-825.

densaziono del fenilidrazone del diisopropilchetone e successiva metilazione passando per una base:

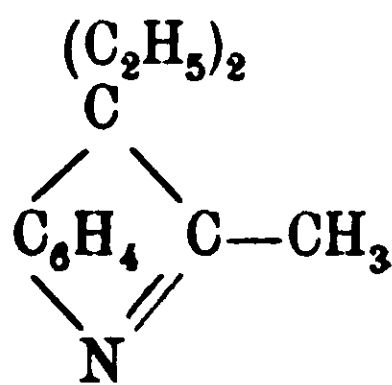
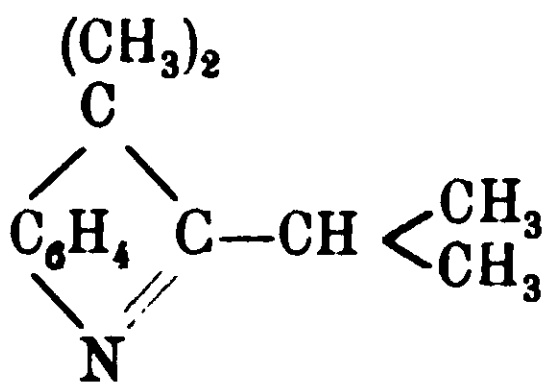
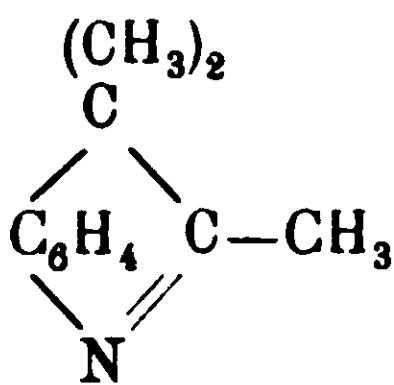
$$\begin{array}{ccc} & (CH_3)_2 & \\ & C & \\ / & & \backslash \\ C_6H_4 & & C-CH<{CH_3 \atop CH_3} \\ \backslash & & // \\ & N & \end{array}$$

Realizzata questa sintesi viene ad essere tolto il dubbio che nel processo sintetico sia avvenuto l'ingresso di un atomo di carbonio nel nucleo con successivo allargamento, giacchè questo non potrebbe avvenire se non ammettendo la migrazione di uno dei metili del gruppo isopropilico.

Ho difatto ottenuto l'alcaloide

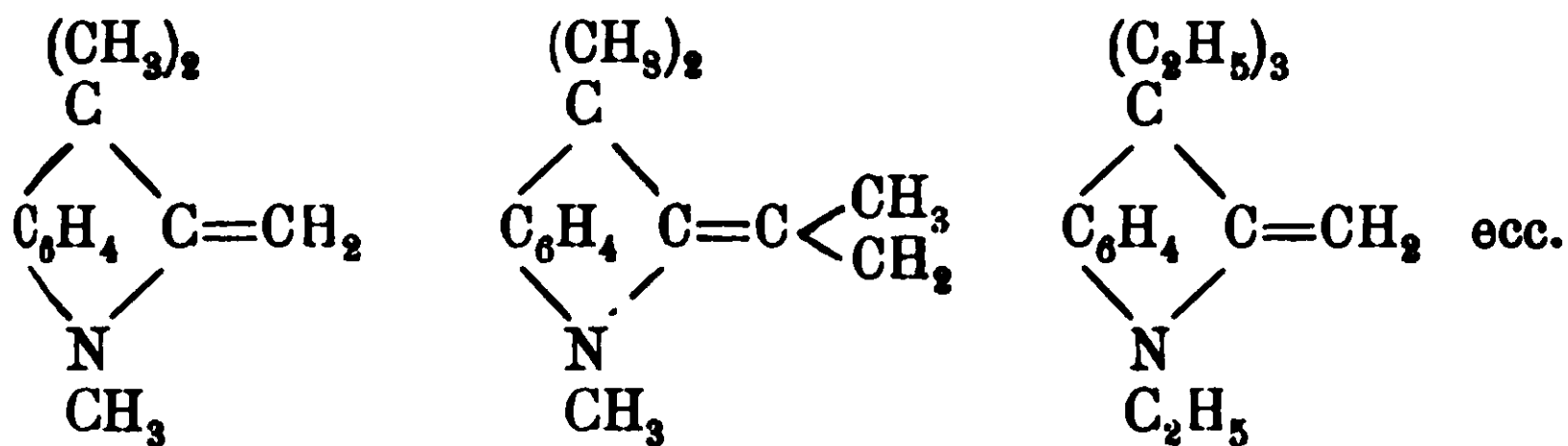
$$\begin{array}{ccc} & (CH_3)_2 & \\ & C & \\ / & & \backslash \\ C_6H_4 & & C-CH<{CH_3 \atop CH_3} \\ \backslash & & // \\ & N & \end{array}$$

e metilandolo sono passato ad una base

$$\begin{array}{ccc} & (CH_3)_2 & \\ & C & \\ / & & \backslash \\ C_6H_4 & & C=C<{CH_3 \atop CH_3} \\ \backslash & & / \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array}$$

che è identica alla pentametildiidrochinolina.

Per le basi della formola

$$\begin{array}{ccc} & (CH_3)_2 & \\ & C & \\ / & & \backslash \\ C_6H_4 & & C-CH_3 \\ \backslash & & // \\ & N & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & (CH_3)_2 & \\ & C & \\ / & & \backslash \\ C_6H_4 & & C-CH<{CH_3 \atop CH_3} \\ \backslash & & // \\ & N & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & (C_2H_5)_2 & \\ & C & \\ / & & \backslash \\ C_6H_4 & & C-CH_3 \\ \backslash & & // \\ & N & \end{array}$$

io ho già proposto il nome di *Indolenine*.

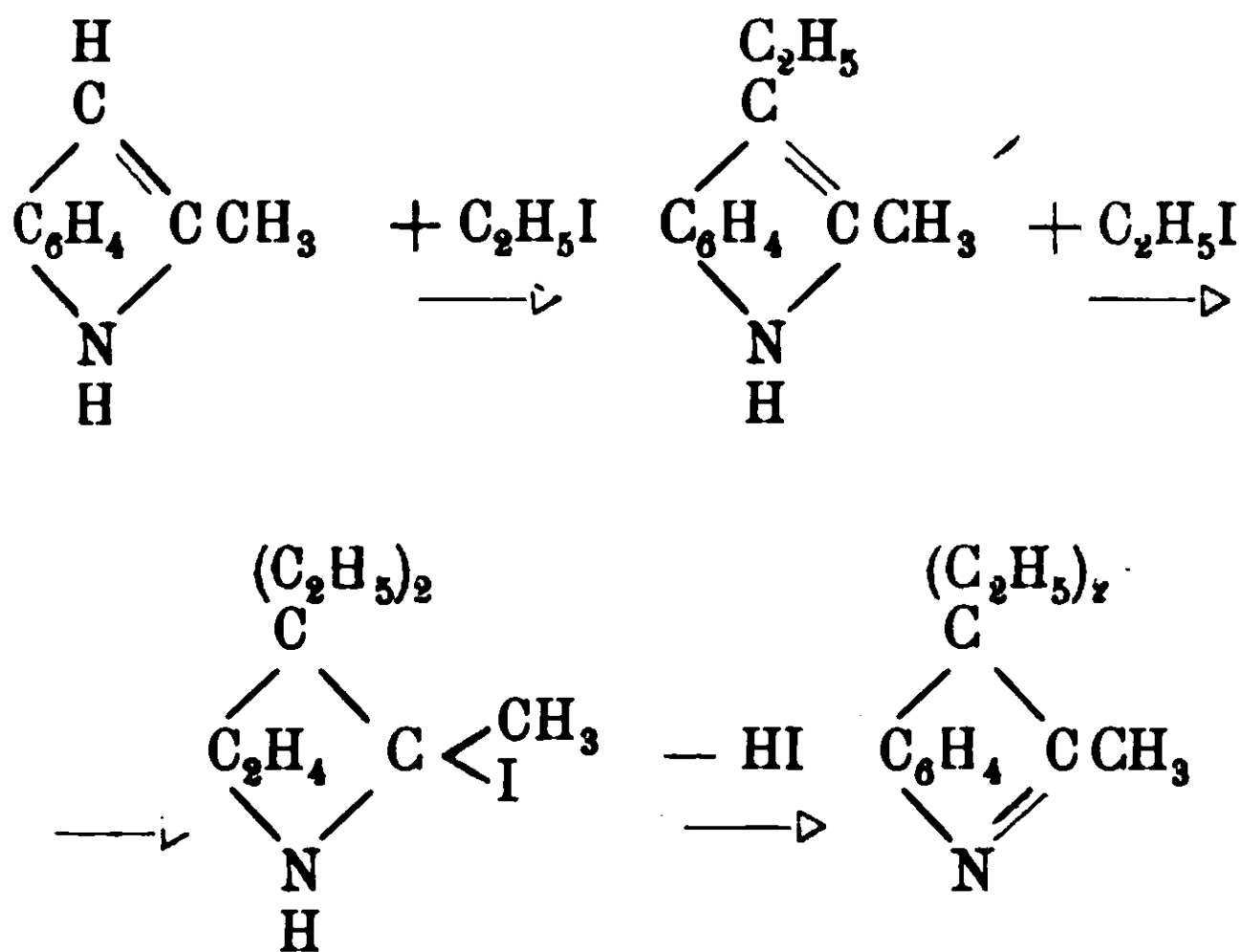
Per quelle del tipo della trimetildiidrochinolina

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2 \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_6H_4 \quad C{=}CH_2 \\ \backslash \quad / \\ N \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} (CH_3)_2 \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_6H_4 \quad C{=}C{<}{\scriptstyle CH_3 \atop CH_2} \\ \backslash \quad / \\ N \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} (C_2H_5)_3 \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_6H_4 \quad C{=}CH_2 \\ \backslash \quad / \\ N \\ C_2H_5 \end{array} \quad \text{ecc.}$$

potremo sostituire al nome di diidrochinoline terziarie, fin qui usato, quello di *alchilenihdoline.*

Tali nomi verranno usati in questa Nota e nelle altre che seguiranno, e per comodo di esposizione le indolenine saranno chiamate *pseudosecondarie* rispetto le alchilenindoline che ne derivano.

Il passaggio dal metilchetolo alle indolonine può spiegarsi ammettendo che la reazione passi per le fasi rappresentate dal seguente schema, per il quale mi sono servito del caso speciale dell'azione del ioduro di etile in cui fu possibile isolare il maggior numero di prodotti intermedî.

$$\begin{array}{c} H \\ C \\ / \quad \backslash\backslash \\ C_6H_4 \quad C\,CH_3 \\ \backslash \quad / \\ N \\ H \end{array} \quad \begin{array}{c} + C_2H_5I \\ \longrightarrow \end{array} \quad \begin{array}{c} C_2H_5 \\ C \\ / \quad \backslash\backslash \\ C_6H_4 \quad C\,CH_3 \\ \backslash \quad / \\ N \\ H \end{array} \quad \begin{array}{c} + C_2H_5I \\ \longrightarrow \end{array}$$

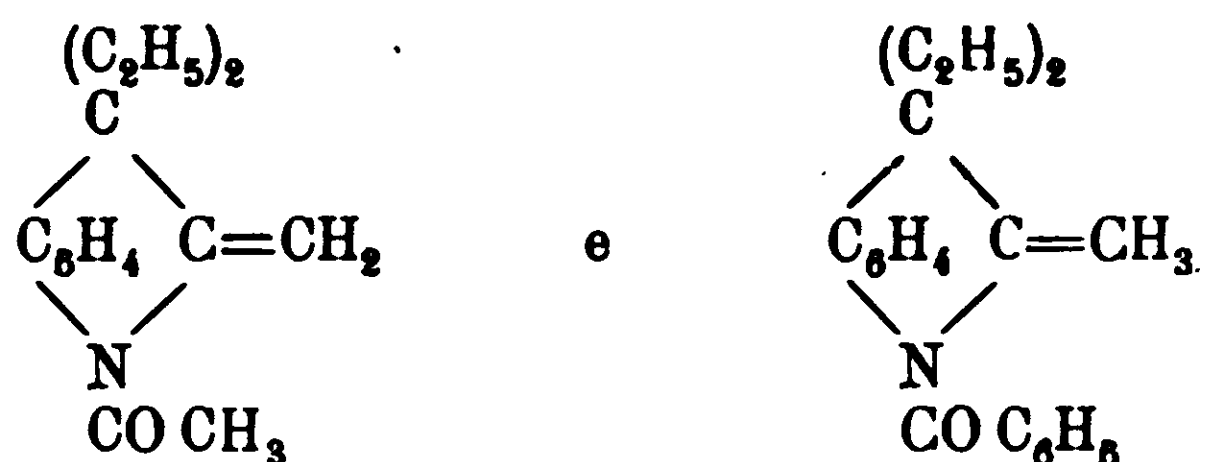
$$\longrightarrow \quad \begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_2H_4 \quad C{<}{\scriptstyle CH_3 \atop I} \\ \backslash \quad / \\ N \\ H \end{array} \quad \begin{array}{c} -\ HI \\ \longrightarrow \end{array} \quad \begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_6H_4 \quad C\,CH_3 \\ \backslash \quad /\!/ \\ N \end{array}$$

Del passaggio dalle indolenine alle alchilenindoline fu detto più sopra quale debba ritenersi la spiegazione.

La questione però non è ancora completamente risolta. Essa è assai più complessa di quanto mostra di ritenerla il sig. Brunner.

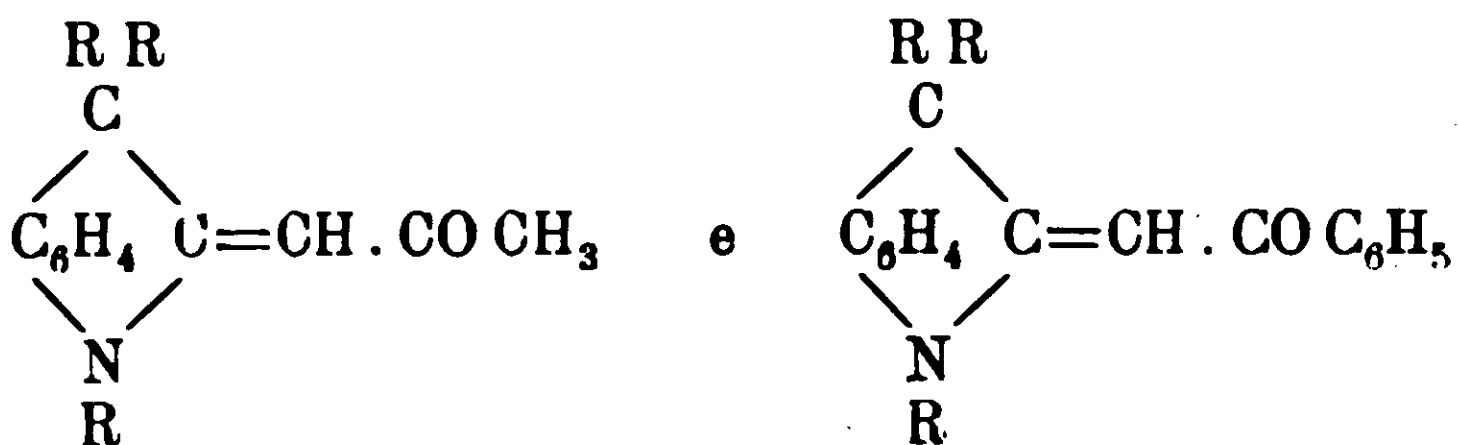
Gli argomenti da lui addotti contro la formola chinolinica sono infatti i più elementari e tali che non possono certamente essere sfuggiti a chi da lungo tempo si occupa di queste basi, ed il signor Bruoner può essere certo che una delle formolo da lui proposta era stata presa in considerazione in questo laboratorio da ben lungo tempo. Se essa non fu prima da me pubblicata, oltrechè per le ragioni suesposte, fu perchè esistono fatti che Brunner non può conoscere che in parte e dei quali essa non rende conto completamente, almeno in quanto non si conoscono ancora casi analoghi.

Questi fatti, alcuni dei quali non vennero resi noti fin qui, sono i seguenti:

1) La dietilmetilindolenina dà un derivato acetilico non ben definito ([1]) e un benzoilderivato ben caratterizzato ([2]) ai quali dovrebbero corrispondere le formole

$$\begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_6H_4 \quad C{=}CH_2 \\ \backslash \quad / \\ N \\ CO\,CH_3 \end{array} \qquad e \qquad \begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_6H_4 \quad C{=}CH_3 \\ \backslash \quad / \\ N \\ CO\,C_6H_5 \end{array}$$

In quanto che essi si saponificano facilmente con potassa alcoolica dando la base primitiva. Questi derivati al pari della base dalla quale derivano sono stabili al permanganato in soluzione alcoolica ed il derivato acetilico sopra descritto può per riscaldamento essere trasformato in un c-acetilderivato che non viene alterato dalla potassa alcoolica, ma ridà la base primitiva se viene bollito con acido cloridrico.

Le metilenindoline dànno invece derivati acetilici e benzoilici ben studiati ai quali si dovrebbero dare le formole

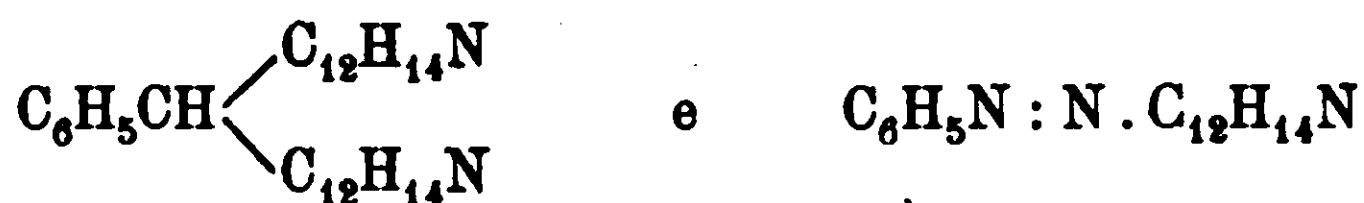
$$\begin{array}{c} R\,R \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_6H_4 \quad C{=}CH\,.\,CO\,CH_3 \\ \backslash \quad / \\ N \\ R \end{array} \qquad e \qquad \begin{array}{c} R\,R \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_6H_4 \quad C{=}CH\,.\,CO\,C_6H_5 \\ \backslash \quad / \\ N \\ R \end{array}$$

([1]) Gazz. chim. 27 a. 398 e seg.

([2]) Ibid., 27 a. 400.

perchè sono saponificati soltanto dall'acido cloridrico e non dalla potassa ([1]) e, come veri chetoni, dànno la condensazione con benzaldeide ([2]).

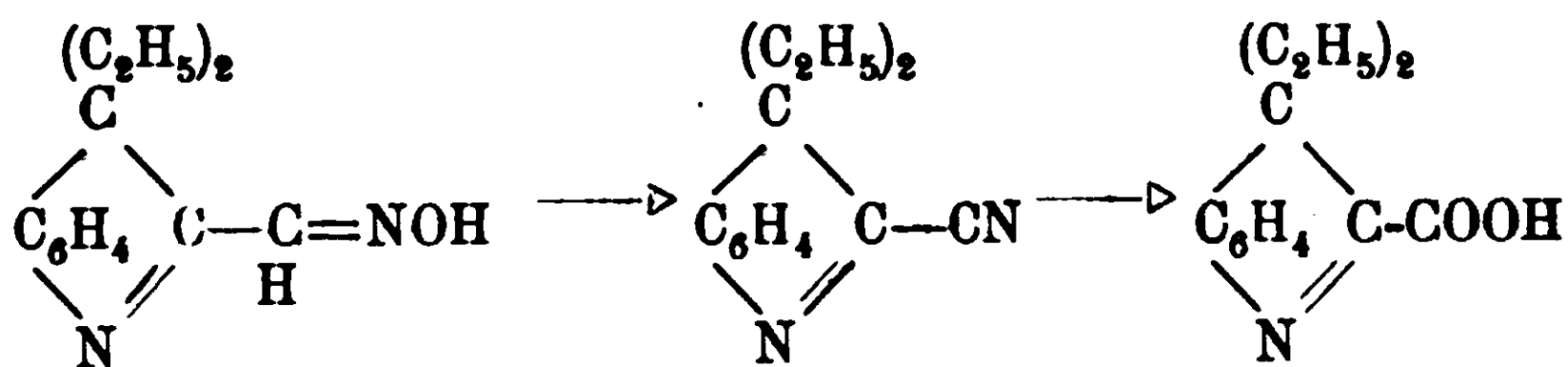
Anch'essi sono stabili al permanganato in soluzione alcoolica. Questo fatto, che non sembra compatibile con un doppio legame etilenico, non si verifica per le basi da cui derivano.

2) La trimetilmetilenindolina (=trimetildiidrochinolina) reagisce colla benzaldeide e col cloruro di diazobenzolo ([3]) e dà derivati

$$C_6H_5CH\langle {C_{12}H_{14}N \atop C_{12}H_{14}N} \qquad e \qquad C_6H_5N:N.C_{12}H_{14}N$$

in tutto simili ai corrispondenti derivati che si ottengono dal metichetolo ([4]).

Questi fatti tenderebbero a fare ammettere nelle metilenindoline degli idrogeni aventi proprietà aromatiche, cosa non ben accordabile con quanto si conosce in proposito.

3) Ho osservato che la dietilmetilindolenina (dietildiidrochinolina) trattata con acido nitroso dà un'ossima fusibile a 169°, la quale si disidrata con anidride acetica e dà un nitrile dal quale per saponificazione si ottiene lo stesso acido $C_{13}H_{15}NO_2$ più sopra mentovato.

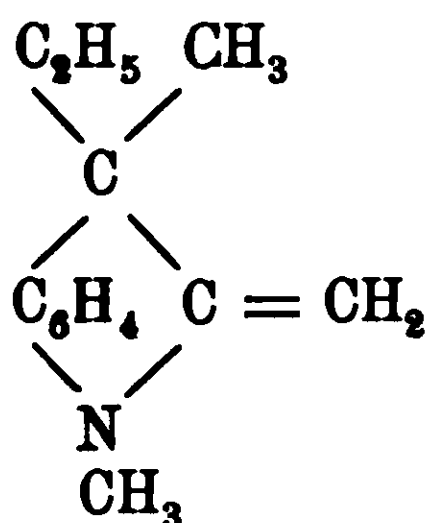
$$C_6H_4\langle {C(C_2H_5)_2 \atop N} \rangle C-CH=NOH \longrightarrow C_6H_4\langle {C(C_2H_5)_2 \atop N} \rangle C-CN \longrightarrow C_6H_4\langle {C(C_2H_5)_2 \atop N} \rangle C-COOH$$

Da studî in corso risulterebbe lo stesso comportamento per la base $C_{11}H_{13}N$. (αββ-trimetilindolenina).

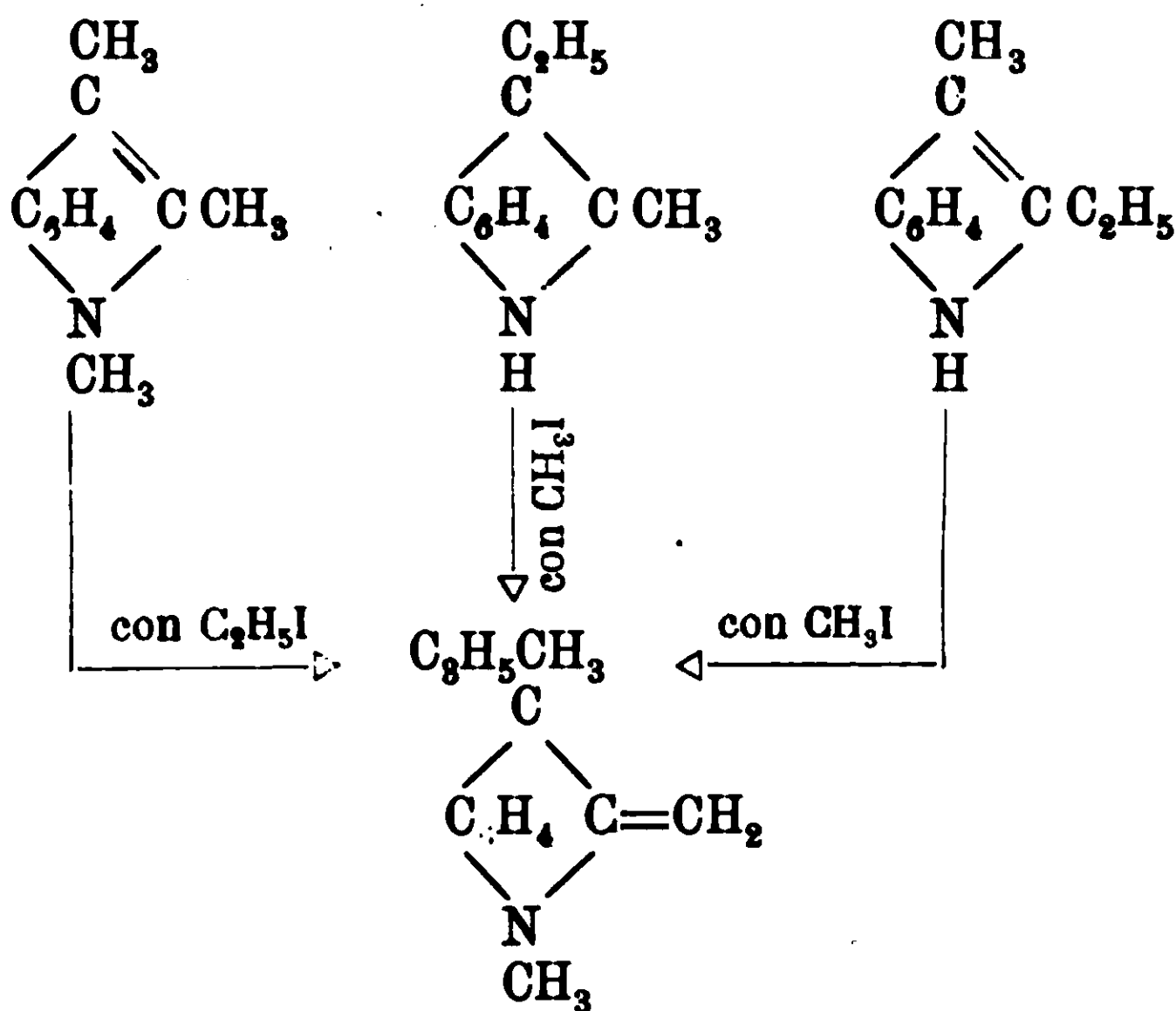
Tali passaggi provano sufficientemente la costituzione dell'ossi-

([1]) Gazz. chim., 27 a, 412.
([2]) Gazz. chim., 24 b, 300.
([3]) Gazz. chim., 24 b, 194-195.
([4]) E. Fischer, Ann. d. Ch., 249, 272; Ph. Wagner, ibid., 242, 383.

ma, ma la sua formazione non è spiegata molto meglio dalla formola ora proposta che dalla chinolinica.

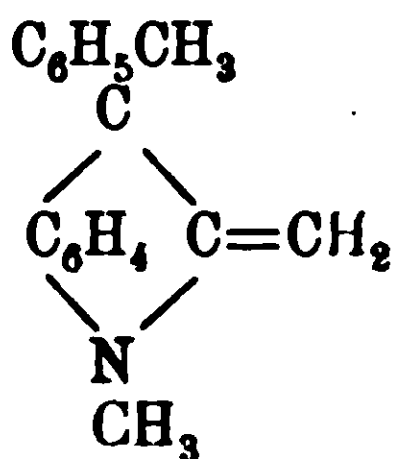
4) Ho constatato che le basi che si formano per azione del ioduro di etile sul trimetilindolo [1] e del ioduro di metile sull'α-metil β etilindolo sono identiche a quella che si ottiene dal ioduro di metile sull'α etil β metilindolo, e che essa possiede la formola

```
C2H5  CH3
   \  /
    C
   / \
C6H4  C = CH2
   \ /
    N
   CH3
```

perchè ossidata dà un β-etil-β-metil-*n*-metilindolinone riconosciuto tale a mezzo del suo bibromoderivato.

Questo fatto che può riassumersi così:

non è spiegabile, nè colle formolo nuove, nè colle formole vecchie, bisognando in entrambi i casi ammettere il passaggio di un alchile.

[1] Ciamician e Boeris, Gazz. chim., 27 a, 88.

5) Facendo agire il ioduro di metile sull'α fenilindolo (1) si forma una base che deve essere così costituita:

```
    C6H5CH3
      C
     / \
  C6H4  C=CH2
     \ /
      N
     CH3
```

perchè si comporta come tutte le altre metilenindoline.

Anche qui bisogna ammettere la migrazione del gruppo fenilico.

Benchè altri fatti di questo genere siano stati osservati sia nel passaggio dal pinacone alla pinacolina (2), sia nella trasformazione del β fenilindolo nel α-fenilindolo (3), e della base $(C_{10}H_{11}N)_3$ di Brunner nel dimetilindolo (4), restano tuttavia inspiegati.

Da quanto ho sin qui detto si vede che occorreranno nuove ricerche per mettere in chiaro queste reazioni, e perchè lo studio delle basi qui trattate possa dirsi esaurito.

Ed è da augurarsi che in avvenire il signor Brunner voglia tenere più conto del lungo lavoro da noi compiuto intorno a questo argomento. Egli può infatti ritenersi libero di estendere la sua reazione a quanti derivati più gli piaccia, ma lo studio della metilazione degli indoli e dei prodotti che in essa si formano, deve restare esclusivamente riservata al laboratorio di Bologna.

Bologne, giugno 1898.

---

(1) Fischer e Steche, Ann. Chem., 242, 363.
(2) Fittig. Ann. der Chem., 114, 57.
(3) E. Fischer, Ber., 21, 1072.
(4) Monatshefte, 16, 851 e 17, 854.

Preparazione e caratteri della pentametildiidrochinolina degli indoli;

nota di A. PICCININI.

(*Giunta il 4 luglio 1898*).

Tra le sostanze che si generano per l'azione del joduro di metile sugli indoli, è degna della massima attenzione quella che Zatti e Ferratini riscontrarono per primi nel prodotto di metilazione della cosidetta *trimetildiidrochinolina*. Quella interessante sostanza che ricevette il nome di *pentametildiidrochinolina* e ohe oorrisponde alla formola

$$C_{14}H_{19}H\,,$$

costituisce il termine massimo di metilazione cui si può giungere senza cambiamento essenziale nelle proprietà inerenti alla serie delle basi derivate dagli indoli con questa notevole reazione.

La sua preparazione è però assai lunga e difficile. Dai risultati ottenuti dagli autori sopracitati apparisce infatti che il jodidrato della base in questione si forma trattando la trimetildiidrochinolina con joduro metilico in apparecchio chiuso a 100°; però di pari passo a questa reazione succede anche la salificazione di altrettanta base trimetilata quanta se ne produce di pentametilata, per opera dell' eccesso di acido jodidrico formautesi. Questa salificazione della base trimetilata, ha per effetto immediato di sottrarla interamente all' ulteriore metilazione, limitando così la produzione della nuova base. Questo processo può anche esser rappresentato da un' equazione con sufficiente chiarezza, qualora si svolgesse realmente nel modo ora citato; in fatto però si verifica che questa reazione è ben lungi dall' esser così semplice, ed io ho già dimostrato in una nota inserita in questo periodico [1], come oltre ai jodidrati di pentametil e trimetildiidrochinolina, si formi anche una notevolissima quantità del jodidrato di una base intermedia tra le due ora citate, e a cui io diedi il nome di tetrametildiidrochinolina.

La preparazione della base pentametilata con questo metodo è

[1] Gazz. Chim. It, XXXVIII, I, 187.

quindi assai poco conveniente; il rendimento medio può valutarsi all' incirca uguale al 10 % del valore calcolato. Ma non sono questi soltanto gli ostacoli che si incontrano nella preparazione di questo corpo allo stato puro; se infatti si considera che il jodidrato della pentametildiidrochinolina deve esser separato da una grande massa di materiali più o meno colorati in rosso, per mezzo dell' alcool assoluto in cui è solubilissimo, e se si tien conto del fatto che le materie estranee colorate sono dotate degli stessi caratteri di solubilità, si comprenderà facilmente come la base in questione non si possa ottener pura che con grande difficoltà.

Ciò spiega come si riscontrino nella letteratura relativa a questo argomento, dei dati non corrispondenti a quelli che io ho trovato nelle mie esperienze, sia per la base $C_{14}H_{19}N$, che pei suoi sali e derivati. Dopo alcuni tentativi ho trovato nella metilazione della trimetildiidrochinolina e della corrispondente base tetrametilata, in ambiente alcalino, una via assai comoda per giungere al corpo $C_{14}H_{19}N$.

La trasformazione degli alcaloidi ora citati, in presenza di potassa in soluzione acquosa al 20 % e coll' aiuto di un lieve riscaldamento è assai rapida: il consumo di alcali dà una misura approssimativa del progresso della reazione. Il prodotto che si ottiene, presenta poi il grande vantaggio di esser tanto puro che basta distillarlo una sola volta per poterlo trasformare in sali cristallizzabili, la qual cosa non succede per la base ottenuta col vecchio metodo, che dopo moltissime purificazioni. Aggiungerò anzi a questo proposito, che i caratteri affatto nuovi del mio prodotto e cioè la sua poca alterabilità all' aria o la capacità notevole a salificarsi, mi indussero ad eseguire un rigoroso confronto con la pentametildiidrochinolina di Zatti e Ferratini, ridotta al massimo grado di purezza per cristallizzazione ripetuta del jodidrato, eliminando ogni precipitazione con etere. Dopo otto cristallizzazioni dall' alcool assoluto, giunsi ad ottenere il jodidrato con un punto di fusione costante e uguale a quello del corrispondente sale ottenuto dalla mia base. Da quel sale potei poi con opportuni mezzi ottenere anche gli altri occorrenti per completare il confronto, dal quale risultò l' identità perfetta delle due sostanze.

Il modo di operare da me trovato costituisce dunque un utile mezzo per ridurre i prodotti incompletamente metilati di questa

serie al limite massimo di metiiazione. A prima vista però riesce assai sorprendente il fatto che la pentametildiidrochinolina non si trasformi a sua volta nel relativo jodometilato, per opera del joduro alcoolico eccedente cui trovasi commista; ciò si spiega del resto abbastanza facilmente considerando che la base pentametilata differisce in ciò dalle altre da cui deriva, che non contiene più alcun idrogeno sostituibile, come è dimostrato anche dall' indifferenza sua rispetto ai cloruri acidi; essa adunque non può più reagire coi joduri alcalini che come un' altra base non satura qualsiasi, dando un jodometilato vero e proprio, la cui formazione avviene indipendentemente dalla presenza o assenza di alcali, ed è regolato solo dalla tendenza specifica della base ad unirsi col joduro alcoolico. Ora nel caso presente tale tendenza è piccolissima; io ho riscontrato che il jodometilato di pentametildiidrochinolina non si forma in modo completo che riscaldandone i componenti a 100^0 per molte ore.

Io credo adunque di poter ritenero la metilazione in ambiente alcalino come un mezzo sicuro non solo per dimostrare la presenza di idrogeno mobile nel nucleo di tutte queste interessanti sostanze, ma ancora per valutarne la quantità; in ciò esso è da preferirsi all' azione dei radicali acidi, giacchè questa, se può servire per una dimostrazione qualitativa, non vale però affatto per dare un criterio quantitativo esatto.

Il nuovo metodo di metilazione mi ha posto in possesso di una certa quantità di pentametildiidrochinolina purissima. Ho potuto quindi intraprendere nuove ricerche su questo argomento, dirette a stabilire il comportamento della sostanza ora citata coi mezzi ossidanti e riducenti e coll' ulteriore metilazione. Io però mi limiterò ad esporre in questa nota la preparazione e le caratteristiche della base $C_{14}H_{19}N$, nonchè certi notevoli fatti che ho osservati studiandone il jodometilato.

Questo derivato era già stato ottenuto da Zatti e Ferratini, che ne fecero uno studio sommario, scoprendo però certi fenomeni singolari che non poterono, per mancanza di materiale, accertare con rigore. Le mie osservazioni concordano in qualche punto con quelle degli autori citati, ma in altri invece notevolmente se ne allontanano.

Così anch' io ho potuto constatare che la reazione tra la penta-

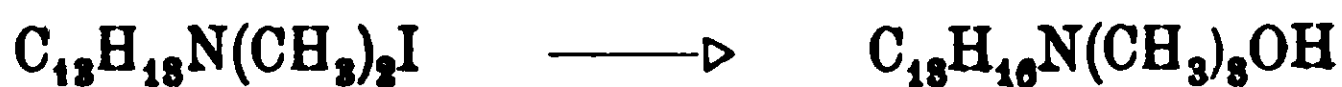
metildiidrochinolina e il joduro metilico altro non è che una vera e propria addizione con formazione di un joduro quaternario paragonabile per l'instabilità cogli alcali forti, a quello di chinolina e piridina.

Zatti e Ferratini trattando con potassa questo iodometilato e distillando a vapore, ottennero un prodotto oleoso basico [1] che considerarono come l'idrato dell'ammonio corrispondente, fondandosi sull'analisi dei suoi sali, tra cui è caratteristico il *cloroaurato* $C_{15}H_{22}NAuCl_4$ fondente a 144-145°.

Anch'io ho potuto constatare l'esattezza di queste osservazioni; anzi dall'olio basico ho preparato anche il picrato che corrisponde esso pure alla formola richiesta e fonde a 121-122°. Avendo però eseguito alcune volte la scomposizione del jodometilato a freddo con qualche precauzione, non ho più ottenuto l'olio sopra indicato, ma bensì una sostanza solida isomera a quello, che può esser purificata per cristallizzazione dal ligroino o dall'alcool e fonde a 78°. L'ipotesi più naturale a farsi in questo caso era che la sostanza solida altro non fosse che l'idrato liquido più sopra accennato in istato di maggior purezza; però i fatti da me osservati tolgono ogni appoggio a questa interpretazione del fenomeno, giacchè la sostanza solida non dà sali identici a quelli che si possono ottenere dalla base oleosa.

Il suo *cloroaurato* fonde a 164-165° ed il *picrato* a 129-130°.

Le due sostanze stanno dunque ambedue al jodometilato, nello stesso rapporto che l'idrato di un ammonio al relativo joduro.

$$C_{13}H_{18}N(CH_3)_2I \longrightarrow C_{13}H_{16}N(CH_3)_2OH$$

Non posso dire qui con certezza qual sia la costituzione da attribuirsi a ciascuno di questi corpi, giacchè non ho potuto ancora ottenere risultati decisivi in proposito. L'esame della base solida presenta notevoli difficoltà giacchè essa si trasforma da un momento all'altro nell'isomero liquido, senza che si possa scoprire la causa di tale cangiamento. Ho osservato anzi che questo fatto succede con speciale facilità appunto quando la materia è giunta per effetto di ripetute cristallizzazioni dall'etere petrolico, al mas-

[1] Zatti e Ferratini, Gazz. Chim. XXI, II, 325.

simo grado di purezza. Così pure lo studio della base stessa richiede precauzioni speciali, poichè anch' essa, sia allo stato libero che di sale si scompone ben presto, dando origine ad un corpo oleoso, neutro, colorato in bruno, che per la sua natura indifferente oppone grandi ostacoli all' ulteriore studio.

Mi propongo però di continuare al più presto queste ricerche e di comunicare risultati più oompleti.

Metilazione della trimetildiidrochinolina in ambiente alcalino.

Si introduce una certa quantità di trimetildiidrochinolina in una soluzione di potassa caustica ai 20 $^0/_0$ e si riscalda in presenza di joduro metilico, avendo cura che la temperatura non sorpassi di molto i 40°; per evitare perdite del joduro alcoolico per volatilizzazione si unisce il pallone ad un buon refrigerante a ricadere, chiuso con valvola di mercurio di 10 cm. di altezza.

Questo trattamento si continua sino a che il joduro di metile non rimane più assorbito. È necessario ancora accertarsi, ogni 4 o 5 ore, che il liquido acquoso abbia realmente reazione alcaliua, ed in caso contrario, ricondurlo nelle condizioni volute con opportune aggiunte di liscivia alcalina. La durata del riscaldamento è variabile. Per 20 gr. di base trimetilata occorrono circa due giorni con un consumo di 50-60 gr. di joduro di metile che si aggiunge in parecchie riprese.

Terminata l' operazione si elimina per blanda distillazione il joduro alcoolico eccedente; si raffredda, si estrae con etere la base dal liquido alcalino e si agita con acido solforico diluito a freddo la soluzione eterea; tutta la parte basica passa in soluzione nell' acido, colorandolo in rosso più o meno intenso; nell'etere rimane disciolta una piccola quantità di materie resinose e neutre che accompagnano sempre queste basi; il liquido acido si tratta con etere ancora un paio di volte, poi si alcalizza con potassa e si sottopone ad una nuova estrazione. Ho trovato che in questo caso è poco conveniente il separare la base distillando a vapore, giacchè il prolungato risoaldamento a 100° in presenza di

alcali, produce la resinificazione di una parte notevole del prodotto. La soluzione eterea della base si essica completamente con potassa fusa e si concentra per distillazione. Si ha così un olio giallo che si colora debolmente all'aria in rosso; esso differisce abbastanza per l'odore e per la maggiore stabilità dalle basi meno metilate della sua serie. Il prodotto greggio, distilla per la maggior parte inalterato tra 160-167° a 30 mm. di pressione. Come residuo rimane nel pallone una piccola quantità di un olio più denso, fortemente colorato.

La sostanza così ottenuta è già in uno stato di purezza sufficiente per esser trasformata in picrato cristallizzabile.

Picrato. Gr. 8 di base si sciolgono in cc. 50 di alcool assoluto e si addizionano di uno sciolto, meno caldo che sia possibile, di gr. 10 di acido picrico in cc. 50 di alcool pure assoluto. Si abbandona quindi a sè la miscela, che per lo più si imbrunisce alquanto, per qualche tempo. Si depositano così, per raffreddamento delle lamelle leggere, in massa voluminosa che si raccoglie e si ridiscioglie in poco alcool assoluto, scaldando meno che si può, giacchè in caso contrario facilmente succede un'alterazione nel prodotto, dovuta all'azione ossidante dell'acido picrico. Dopo due cristallizzazioni la sostanza è sufficientemente pura; si presenta in fogliette leggere di color giallo oro, col punto di fusione costante 128-129°

All'analisi diede i numeri seguenti:

Gr. 0,1822 di sostanza fornirono gr. 0,0874 di H_2O e gr. 0,3720 di CO_2.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{19}N \cdot C6H_2(NO_2)_3OH$
C	55,7	55,8
H	5,4	5,1

Pentametildiidrochinolina. — Dal picrato precedente, per scomposizione con potassa, scaldando il meno possibile a b. m. si ottiene la base purissima, che per evitare ogni alterazione, si estrae dalla massa trattandola ripetutamente con etere. La soluzione eterea, asciugata perfettamente con potassa fusa, abbandona per eliminazione del solvente, un olio quasi incoloro di odore speciale, aro-

matico, che può esser distillato anche a pressione ordinaria, in corrente di idrogeno, senza scomposizione; in queste condizioni bolle e distilla tra 268-269° alla pressione di 750 mm., lasciando soltanto un piccolissimo residuo colorato in rosso. Alla pressione di mm. 46 passa per la massima parte tra 171-172°. Il prodotto puro così ottenuto è un liquido incoloro molto rifrangente, che esposto all'aria, arrossa stentatamente. Possiede una densità alquanto inferiore a quella dell'acqua e si scioglie completamente negli acidi anche diluiti.

Iodidrato. — 4 gr. di base, sciolti in cc. 50 di etere anidro, vennero trattati con acido jodidrico gassoso secco. Si precipitò immediatamente una polvere cristallina bianca, che poi a poco a poco si trasformò in una massa semisolida di colore giallognolo. Cessata la precipitazione, si tolse l'etere per decantazione e si sciolse la massa in pochissimo alcool assoluto, scaldando a ricadere. Per raffreddamento si ottenne un'abbondante cristallizzazione del sale, perfettamente incoloro, che pur ficato fuse costantemente a 178-179°. Questo composto è cristallizzato in prismetti compatti incolori, alquanto igroscopici, solubilissimi nell'acqua e nell'alcool, insolubili nell'etere.

Cloroaurato. — La soluzione cloridrica della base dà con cloruro d'oro un abbondante precipitato momentaneamente oleoso, che si rapprende tosto in massa compatta di cristalli aghiformi, pochissimo solubili in acido cloridrico diluito, anche a caldo. Diluendo convenientemente il solvente si può ottenere la soluzione completa del sale, facendo bollire energicamente; esso si separa poi in aghetti lunghi, esili, raggruppati a ciuffi. Il sale fonde con parziale scomposizione a 152-153°.

Analisi:

Gr. 0,2354 di sostanza diedero gr. 0,0858 di H_2O e gr. 0,2744 di CO_2.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{19}NHCl.AuCl_3$
C	31,6	31,0
H	4,1	3,7

Le proprietà della base ora descritta mi hanno indotto ad ese-

guire una verifica esatta di quelle della base che ottiensi per metilazione della trimetildiidrochinolina in autoclave; per questa sostanza trovansi nella letteratura dei dati alquanti diversi, fatta eccezione del punto di ebollizione della base libera, da quelli che io ora ho esposto.

Così Zatti e Ferratini [1] diedero per punto di fusione del jodidrato 171-172° e riscontrarono che il picrato è un corpo oleoso che non si solidifica e che il cloroaurato si riduce colla massima facilità.

Per la verifica propostami, sono partito da 7 gr. del jodidrato greggio di pentametildiidrochinolina, ottenuto col metodo indicato dai suddetti autori, e l'ho purificato con ripetute cristallizzazioni dall' alcool assoluto, eliminando la precipitazione con etere, giacchè con questa operazione, sempre si precipita assieme al sale una quantità più o meno grande di materie estranee colorate. Con otto cristallizzazioni il punto di fusione del jodidrato divenne costante e raggiunse la coincidenza perfetta coll' altro sale jodidrico da me più sopra descritto.

Scomposi una metà del jodidrato puro e ne ricavai la base per mezzo dell' etere. Trasportando su carta da filtro una goccia della soluzione eterea, potei constatare anche in questo caso la lentezza notevole nell' arrossamento spontaneo.

Colla base pura liberata dall' etere preparai il *picrato* che cristallizzò dall' alcool assoluto in foglietto giallo oro, splendenti, che fondevano dopo due purificazioni a 128°.

All' analisi diede i risultati seguenti:

Gr. 0,1677 di sostanza fornirono gr. 0,796 di H_2O e gr. 0,3448 di CO_2.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{19}N.C6H_2(NO_2)_3OH$
C	56,1	55,8
H	5,3	5,1

Dallo stesso jodidrato purissimo passai al cloridrato per mezzo del cloruro d' argento e quindi al cloroaurato, che si formò dapprima oleoso, ma che per aggiunta di poco acido cloridrico di-

[1] Zatti e Ferratini, Gazz. Chim. XX, 72 — XXI, II, 326.

venne bentosto cristallino. Questo sale presentava tutti i caratteri già notati più addietro e cristallizzato dall'acido cloridrico al 10 % fuse anch'esso con scomposizione a 152-153°.

Azione del joduro metilico sulla pentametildiidrochinolina.

Gr. 5 di base si scaldano in tubo chiuso per 3 giorni, con un eccesso di joduro metilico a 100°. Si forma una massa cristallina colorata in rosso, che si raccoglie su filtro e si lava con poco joduro di metile aspirando per qualche istante. Le acque madri, colorate per lo più in rosso, si chiudono ancora in tubo e si riscaldano di nuovo; si forma così una nuova quantità di prodotto solido che si riunisce a quello separato nella prima e si purifica cristallizzandolo più volte dall'alcool assoluto.

La sostanza pura è perfettamente incolora e cristallizzata in aghetti fondenti a 180°.

Analisi:

Gr. 0,3240 di sostanza diedero gr. 0,1881 di H_2O e gr. 0,6206 di CO_2.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{22}NI$
C	52,31	52,8
H	6,5	6,4

La sostanza ora descritta è dunque il *jodometilato* della pentametildiidrochinolina già ottenuto nelle stesse condizioni anche da Zatti e Ferratini; questi autori gli assegnarono il punto di fusione 172°; anche in questo caso la differenza tra le osservazioni mie e le loro, si deve certamente ad impurezze tenacemente aderenti al prodotto da loro esaminato.

Scomposizione del jodometilato $C_{15}H_{22}NI$ con gli alcali a caldo.

Quando si tratti il prodotto fondente a 180° con una soluzione di potassa e si distilli a vapore, si ottiene una materia oleosa più densa dell'acqua, solubile in etere e che non arrossa all'aria.

Tutte queste proprietà furono osservate anche dagli autori più volte citati, i quali prepararono anche diversi sali di questa sostanza, che a ciò si presta assai bene pel suo carattere basico marcato, tale da impartire reazione alcalina decisa alle sue soluzioni acquose.

Anch' io ne ho preparato alcuni sali tra cui descrivo qui i più caratteristici.

Cloroaurato. — La soluzione cloridrica della base oleosa dà con cloruro d'oro un precipitato cristallino abbondante che può essere purificato senza alterazioni dall' acido cloridrico diluito in cui è poco solubile. Da questo solvente si deposita in fogliette composte di aghi disposti a penna di colore giallo chiaro, fondenti a 142-145°.

Analisi :

Gr. 0,2084 di sostanza diedero per calcinazione gr. 0,0746 di oro metallico.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{16}NAuCl_4$
Au	35,8	35,5

Questo sale coincide perfettamente con quello preparato da Zatti e Ferratini [1]

Picrato. La soluzione della base in alcool assoluto, si addiziona con uno sciolto pure alcoolico di acido picrico in quantità calcolata, mettendo meno solvente che si può ; dopo qualche tempo si separa il sale cristallizzato in fogliette splendentissime dorate, che per successive cristallizzazioni dall' alcool assoluto in cui sono molto solubili, assumono il punto di fusione 121-122°.

Analisi :

Gr. 0,1720 di prodotto diedero gr. 0,0852 di H_2O e gr. 0,3574 di CO_2.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{22}NO.C_6H_2(NO_2)_3$
C	56,68	56,72
H	5,54	5,44

(1) Zatti e Ferratini, Gazz. Chim. XXI, II, 330.

Scomposizione del jodometilato $C_{15}H_{22}NI$ con gli alcali, a freddo.

Si scioglie il sale nella quantità sufficiente di acqua fredda e si aggiunge con precauzione una soluzione di potassa caustica, evitando ogni riscaldamento. — Si separa una materia fioccosa, molle, incolora che non tarda a solidificarsi, rapprendendosi in una massa compatta di cristallini opachi.

Il prodotto si può separare completamente per filtrazione; si asciuga spremendolo fra carta bibula, e si scioglie immediatamente in poco alcool assoluto, scaldando alquanto. Per raffreddamento la nuova sostanza cristallizza in grossi prismi opachi che convenientemente purificati, fondono a 73°-74°.

Questa sostanza possiede la stessa composizione della base oleosa descritta sopra. All'analisi diede i numeri seguenti:

I. Gr. 0,1714 diedero gr. 0,1530 di H_2O e gr. 0,4818 di CO_2.
II. Gr. 0,1380 diedero gr. 0,1264 di H_2O e gr. 0,3914 di CO_2.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{15}H_{22}N.OH$
	I.	II.	
C	76,7	77,4	77,2
H	10,0	10,2	9,9

Le proprietà basiche di questo corpo sono simili a quelle del suo isomero oleoso; si scioglie con facilità negli acidi diluiti e anche nell'acido acetico. Con alcuni acidi dà dei composti salini ben cristallizzati.

Cloroaurato.—Una piccola porzione del prodotto solido fondente a 73°, fu sciolta in acido cloridrico e precipitata con cloruro d'oro. Si ottengono così delle foglietto leggere, poco solubili in acido cloridrico, anche a caldo. Durante la purificazione, avviene facilmente una parziale riduzione del sale. Il composto puro fonde a 164-165°.

Analisi:

Gr. 0,2506 di sostanza diedero gr. 0,0900 di oro metallico.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{22}NAuCl_4$
Au	35,9	35,5

Picrato. — G. 0,50 di base solida si sciolgono in pochissimo alcool e si addizionano di una soluzione di gr. 0,50 di acido picrico pure sciolto in poco alcool. Per diluzione con etere, si precipita un picrato in foglietto di colore giallo ranciato, che si fanno poi cristallizzare dall' alcool assoluto. Il prodotto fonde a 129°-130°.

Analisi:

Gr. 0,1948 di sostanza diedero gr. 0,0990 di H_2O e gr. 0,4056 di CO_2.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{21}N . C_6H_2(NO_2)O_3$
C	56,8	56,7
H	5,7	5,4

La base solida ora descritta, si trasforma interamente nel prodotto liquido isomero per distillazione a vapore. La stessa trasformazione avviene anche spontaneamente, quando si abbandoni per un certo tempo il prodotto solido puro all'aria, ovvero quando si insista troppo lungo tempo nelle cristallizzazioni, specialmente impiegando l' etere petrolico. Anche il prodotto oleoso sopra descritto non sembra molto stabile; la soluzione cloridrica abbandona dopo qualche tempo delle goccie oleose di odore pungente, sprovviste di carattere basico.

Bologna. Istituto chimico della R. Università. Giugno, 26 — 1898.

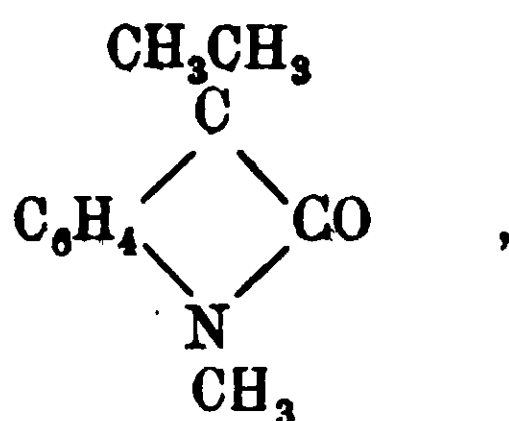
Nuovo contributo di studi intorno alla costituzione delle idrochinoline degli indoli;

nota di A. PICCININI.

(Giunta il 4 luglio 1898).

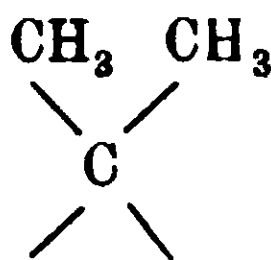
Il problema della costituzione dei prodotti che si ottengono per alchilazione dagli indoli, è entrato, dopo tanti dibattiti, in una

fase decisamente risolutiva, dopo che colle ricerche sull'ossidazione della cosidetta *trimetildiidrochinolina* e del suo derivato idrogenato, la *dimetiltetraidrochinolina*, si è manifestata la necessità di ammettere in tutte queste sostanze una struttura che spieghi la loro grande tendenza a trasformarsi in derivati a nucleo indolico, qual è il *Pr. 33 dimetil-n-metilindolinone*

```
    CH₃CH₃
      C
     / \
C₆H₄     CO   ,
     \ /
      N
     CH₃
```

per mezzo dei reattivi ossidanti (1).

Diverse formole sono state prese in considerazione a questo scopo, ma sempre limitatamente alle basi ora indicate; queste ultime però per la semplicità della loro composizione, davano adito a ipotesi così molteplici circa il comportamento del loro nucleo all'ossidazione, che ho ritenuto necessario di estendere gli studi miei anche ad altre sostanze più complesse, sperando di poter trarre dalle trasformazioni loro, nuovi argomenti atti ad aumentare le cognizioni che si hanno in questo argomento così ricco di sorprese.

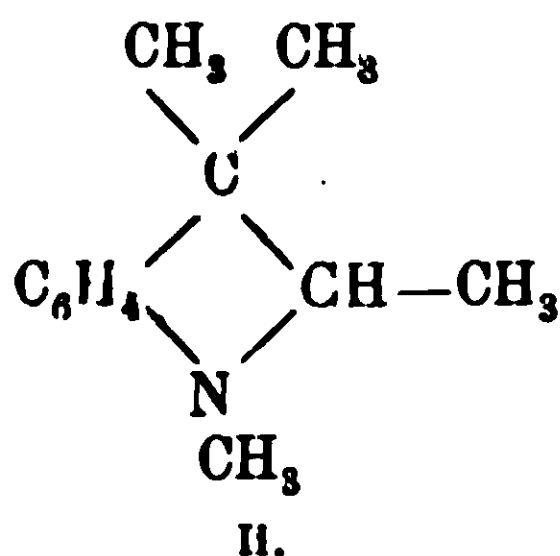
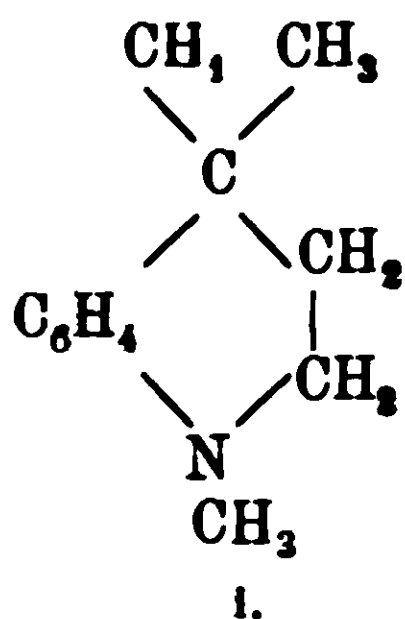
Dopo che le esperienze tendenti a deidrogenare con un metodo blando qual è quello di Tafel (2), la *dimetiltetraidrochinolina* del Ferratini $C_{12}H_{17}N$, hanno col loro esito completamente negativo, dimostrato la differenza essenziale corrente tra il comportamento di questa base e quello di una corrispondente chinolina vera, che nelle stesse condizioni si deidrogena quantitativamente, e dopo che l'ossidazione della *trimetildiidrochinolina* con permanganato ed acido cromico, ha messo in evidenza la necessità di ammettere nelle basi in discussione il gruppo

```
CH₃  CH₃
  \  /
   C
  /  \
```

(1) G. Ciamician-A. Piccinini, Gazz. Ch. XXVII, I, 69, 329.

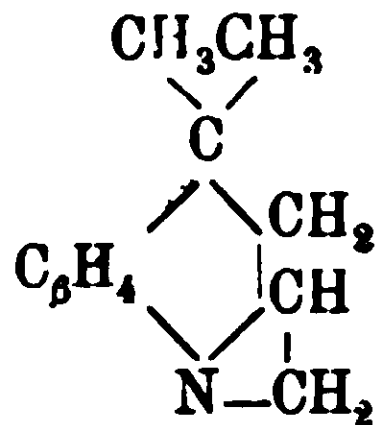
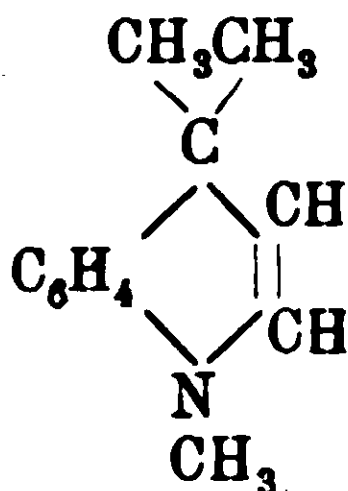
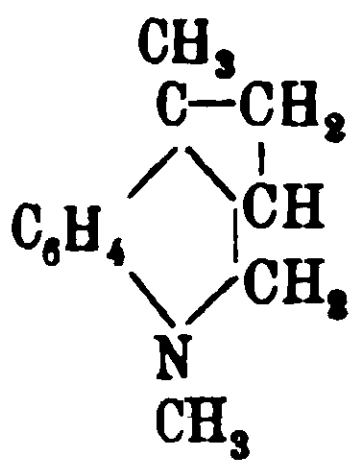
(2) Ibidem

le formole proposte dal Ferratini (¹) si sono dovute abbandonare totalmente, sostituendo ad esse, in via provvisoria, altri schemi contenenti il gruppo ora citato.

Così per la base idrogenata completamente, che si ottiene dalla trimetildiidrochinolina per riduzione con acido cloridrico e stagno (²), si presero in considerazione le formole seguenti

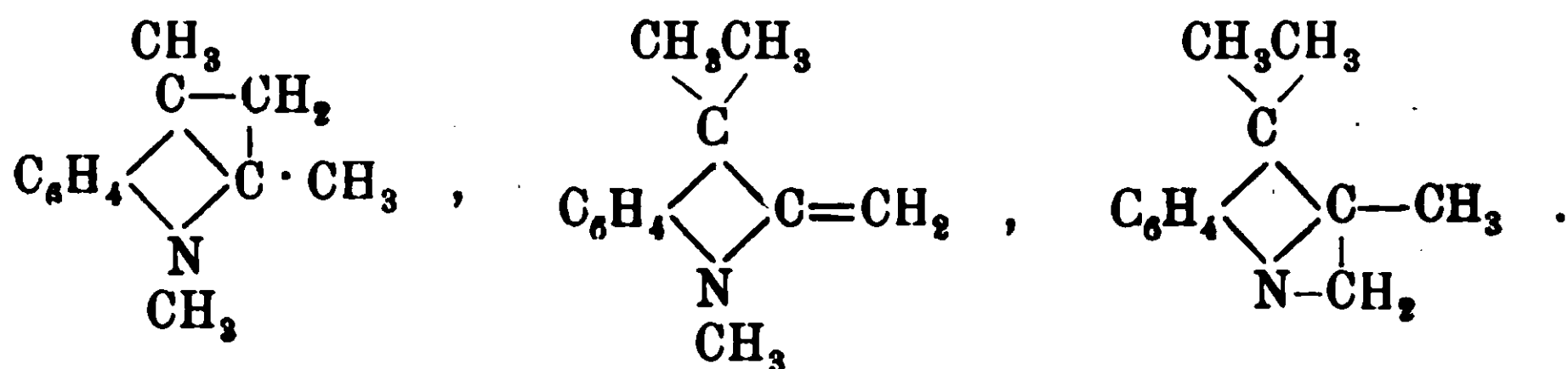
```
     CH3  CH3                      CH3  CH3
       \  /                          \  /
        C                             C
       / \CH2                        / \
  C6H4     |                   C6H4     CH—CH3
       \  /CH2                       \  /
        N                             N
       CH3                           CH3
        I.                           II.
```

che spiegano in egual modo il passaggio all'*indolinone* sopra citato per ossidazione con permanganato potassico, e l'impossibilità della trasformazione in chinolina vera per deidrogenazione.

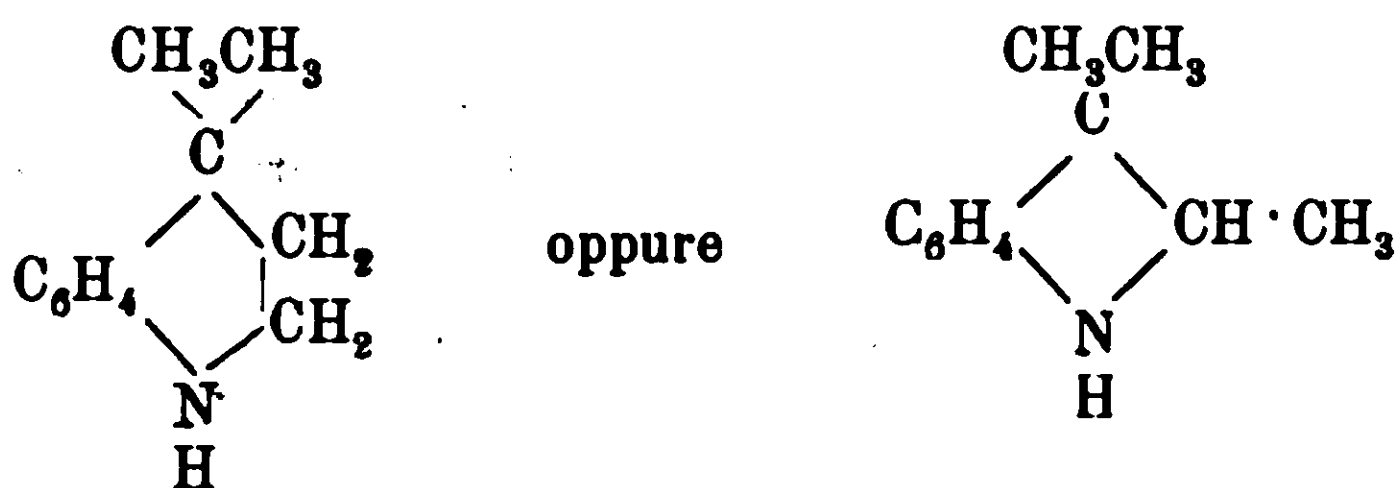
Se dalle formole sature ora scritte si vuol passare a quelle corrispondenti alla base non satura fondamentale, si incontrano diversi casi; così, mentre secondo il I schema, la formola appartenente alla trimetildiidrochinolina sarebbe una delle seguenti:

```
    CH3                  CH3CH3                 CH3CH3
    C—CH2                  \/                     \/
   /\  |                    C                      C
C6H4  CH               /\CH                   /\CH2
   \  |CH2         C6H4   ||     ,        C6H4   |CH      ,
    \/                 \/CH                   \/  |
    N                   N                     N—CH2
   CH3                 CH3
```

seguendo il II modo di formulare, si avrebbe la scelta fra altri tre schemi e cioè:

(¹) Gazz. Chim. XXIII, II, 105.

(²) Ferratini, Gazz. Chim. XXII, 418 — G. Ciamician e A. Picc. Ibid. XXVII, I, 339.

$$C_6H_4\langle C(CH_3)\!-\!CH_2,\ C\!\cdot\!CH_3,\ N(CH_3)\rangle\ ,\quad C_6H_4\langle C(CH_3)(CH_3),\ C\!=\!CH_2,\ N(CH_3)\rangle\ ,\quad C_6H_4\langle C(CH_3)(CH_3),\ C\!-\!CH_3,\ N\!-\!CH_2\rangle\ .$$

La complessità del problema rendeva necessaria una limitazione nel campo delle ipotesi; perciò io mi sono applicato ad escludere uno dei due modi di formulare ora espressi, per una via che apparisce naturalmente dall'esame degli schemi fondamentali I e II. Da questo esame risulta che mentre essi rappresentano uno di quei casi di omologia nucleare in cui la sorprendente somiglianza di caratteri chimici può rendere immensamente difficile la caratterizzazione dei corpi, contengono pure tal causa di diversità da poter essere per mezzo di essa, sicuramente distinti; questo carattere differenziale consiste nell'atomo di carbonio asimmetrico contenuto nel nucleo II. I corpi appartenenti alla serie cui il nucleo II si riferisce, coli' inunino libero o alchilato, debbono esser forme racemiche scindibili in isomeri otticamente attivi. Ora questa ipotesi trova una conferma nei fatti; il corpo principale di questa serie, cioè la *dimetiltetraidrochinolina*, che si poteva rappresentare colle due formolo seguenti:

$$C_6H_4\langle C(CH_3)(CH_3)\!-\!CH_2\!-\!CH_2,\ NH\rangle \quad \text{oppure} \quad C_6H_4\langle C(CH_3)(CH_3),\ CH\!\cdot\!CH_3,\ NH\rangle$$

dà coli' acido tartarico testrogiro un sale ben cristallizzato, dal quale si riottiene una base dotata di potere rotatorio levogiro.

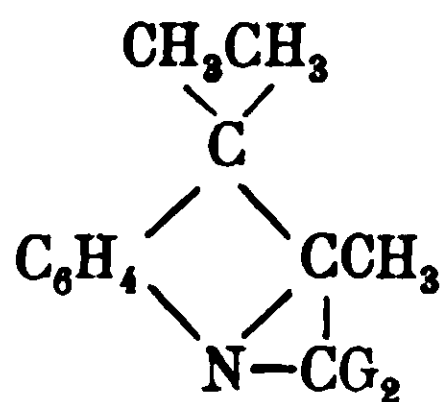
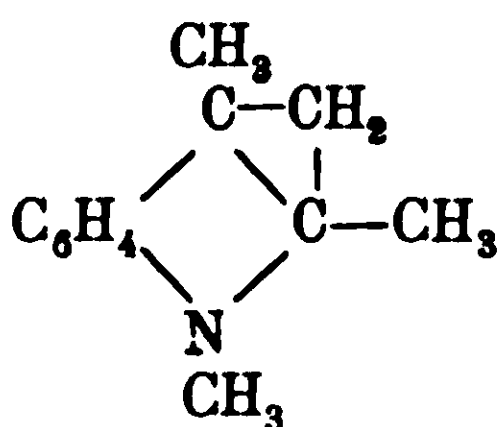
Questo fatto esclude completamente per le basi di questa serie, la struttura chinolinica ed è buon argomento in appoggio all'ipotesi dell'esistenza di un nucleo appartenente al tipo dello schema II più sopra segnato.

Questa conclusione si estende naturalmente alle basi biidrogenate, per le quali restano fuori di discussione i nuclei chinolinici

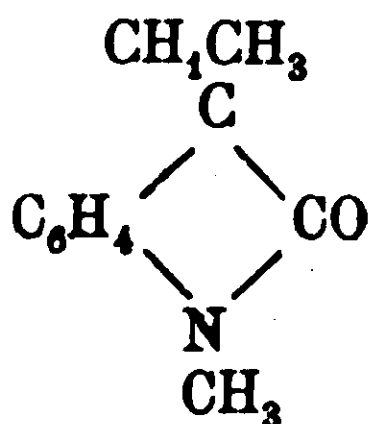
finora proposti e debbono invece esser presi in considerazione quelli indolici rappresentati in tre schemi nella pagina precedente.

I criteri direttivi per la scelta del più adatto di questi simboli, non mancano, quando si tenga conto del comportamento delle diidrobasi *tri*, *tetra* e *pentametilate* sia nelle reazioni di ossidazione che in quelle di sostituzione.

Queste reazioni valgono in modo speciale ad escludere la prima e l'ultima delle tre strutture possibili col nucleo indolieo, che io trascrivo qui per maggior chiarezza:

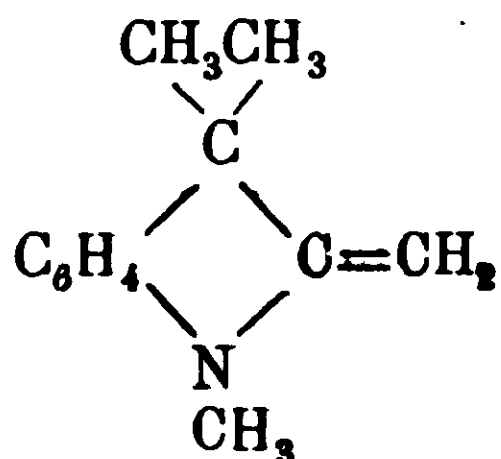
```
    CH3                         CH3CH3
    C—CH2                          \ /
   / \  |                           C
C6H4   C—CH3                       / \
   \  /                        C6H4   CCH3
    N                             \  / |
    CH3                            N—CG2
```

È ormai noto per le ricerche di Ferratini sulla *pentametildiidrochinolina* e per le mie pure sullo stesso argomento e sulla *tetrametildiidrochinolina* ([1]), che queste due basi si formano per sostituzione di uno o due atomi di idrogeno nella *trimetildiidrochinolina*, con altrettanti radicali metilici. Così pure è stabilito chiaramente che nella base trimetilica biidrogenata non più di due sono quest'atomi di idrogeno mobile, giacchè la pentametildiidrochinolina è inetta a reagire coi cloruri acidi e col joduro metilico non dà che un jodometilato di natura quaternaria. Questi fatti provano che i radicali alcoolici si portano esclusivamente al posto dell' idrogeno del gruppo $(CH_2)^{II}$ contenuto nella molecola.

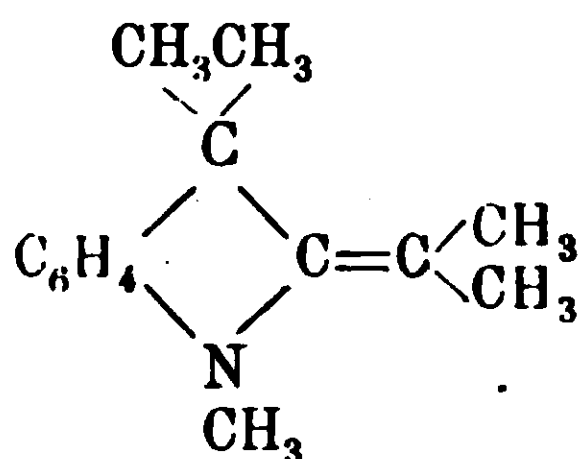
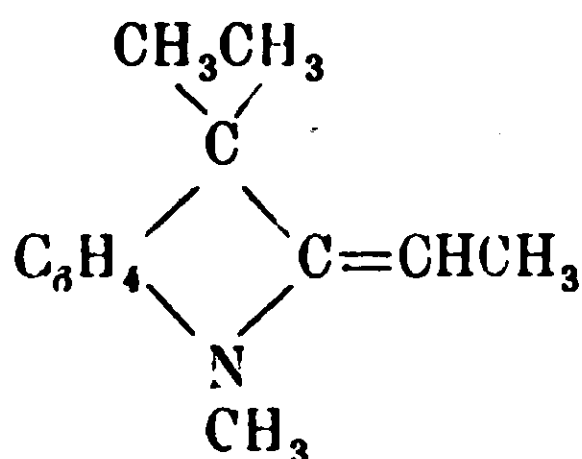
Ora tanto la tetrametildiidrochinolina che la pentametil, danno, quantunque in diversa misura, l'indolinone

```
     CH1CH3
       C
      / \
  C6H4   CO
      \ /
       N
      CH3
```

(¹) A. Piccinini, Gazz. Chim. XXVIII, I, 187 — Ibid.

come prodotto principale di ossidazione, e perciò resta esclusa per queste due basi ogni struttura analoga o derivante da nuclei connenti dei ponti al pari di quelli presi ora in discussione.

Invece il terzo schema di struttura della trimetildiidrochinolina

```
     CH3CH3
       \/
       C
      / \
 C6H4     C=CH2
      \ /
       N
      CH3
```

dà ragione in modo perfetto di tutti i fatti che ho finora citati. Da esso per sostituzione quadrate dell'idrogeno metilenico con metili, si hanno successivamente gli schemi costituzionali delle basi tetra e pentametilata, come segue:

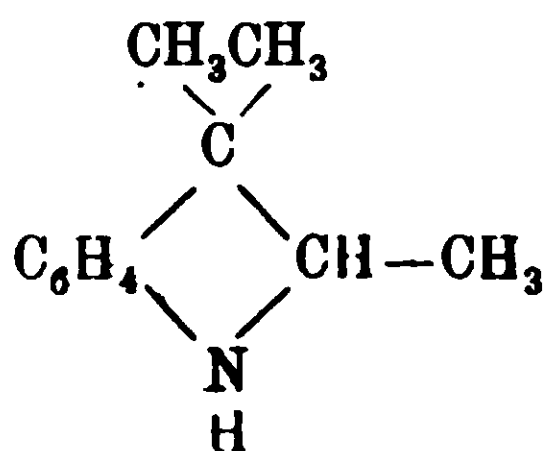
```
     CH3CH3                     CH3CH3
       \/                         \/
       C                          C
      / \                        / \        /CH3
 C6H4     C=CHCH3           C6H4     C=C
      \ /                        \ /        \CH3
       N                          N
      CH3                        CH3
```

L'unità di struttura dei tre corpi e l'uniformità del loro comportamento all'ossidazione emerge dalle formole con estrema chiarezza. Già dissi più addietro che la formazione dell'importante prodotto chetonico $C_{11}H_{13}NO$ dalla *tetrametildiidrochinolina* non è quantitativa al pari di quanto si osserva per le altre due basi. Anche di questo fatto la formola ora proposta dà ragione in modo assai semplice.

Appare infatti dalla formola di struttura che la base tetrametilata differisce dalle altre due per mancanza di simmetria nel gruppo metilenico, in cui evvi un punto debole nell'unico atomo residuale di idrogeno mobile. Nella trimetildiidrochinolina l'ossidazione del residuo $(CH_2)^{II}$ è completa fin dal primo istante; nella pentametil, la distruzione del residuo isopropilenico è certamente preceduta dal suo distacco dal nucleo; in ambedue i casi però il processo ha per risultato la formazione quantitativa dell'indolinone che è per sua natura molto stabile.

Nella base tetrametilata invece l'attacco degli ossidanti avviene senza dubbio in ambedue i modi ora descritti; da un lato, ossidazione dell'idrogeno mobile; dall'altro ed in modo prevalente, distacco del residuo etilenico; quindi, formazione, oltre che di una certa quantità di indolinone, di prodotti di ossidazione parziale poco stabili, suscettibili di condensarsi assieme, per dare sostanze complesse qual è quella che io potei isolare dal prodotto greggio dell'ossidazione, distillandolo frazionatamente; questo corpo, che è solido e fonde a 124°, corrisponde alla formola doppia $C_{24}H_{50}N_2O_2$ come dimostrano l'analisi e alcune determinazioni di peso molecolare che han dato numeri compresi tra 383-385.

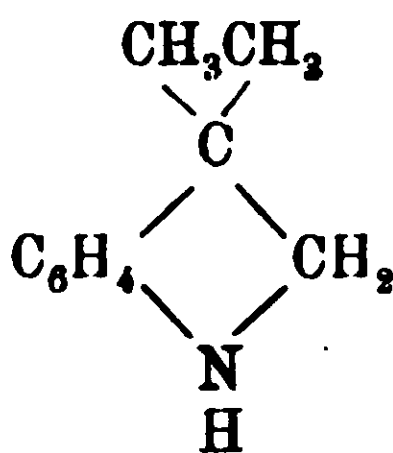
Le formole idroindoliche sono dunque le più adatte a rappresentare le proprietà dei prodotti di metilazione degli indoli. Tanto più poi si è autorizzati confidare in esse, inquantochè da un'esperienza che descriverò più tardi è risultato un fatto valevole a porre in dubbio il valore di una reazione considerata dal Ferratini come argomento di fondamentale importanza per la risoluzione dell'intricato problema della costituzione di queste sostanze [1].

Questo autore, nell'intento di ottenere dalla sua dimetiltetraidrochinolina secondaria $C_{11}H_{15}N$, a cui secondo gli ultimi schemi è da attribuirsi la formola

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \quad CH_3 \\
\diagdown \; \diagup \\
C \\
\diagup \quad \diagdown \\
C_6H_4 \qquad\quad CH-CH_3 \\
\diagdown \quad \diagup \\
N \\
H
\end{array}
$$

una base chinolinica nota, ne distillò il cloridrato su polvere di zinco ed ottenne in realtà l'α-γ-dimetilchinolina di Beyer. Questo risultato notevole, ottenuto con una reazione le cui conseguenze mai furono messe in dubbio, fu causa che per qualche tempo il problema si ritenesse risolto.

Qualche anno più tardi però io ebbi occasione di eseguire la stessa reazione sopra il cloridrato della β-β-dimetilindolina

[1] Ferratini, Gazz. Chim. XXIII, 105.

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \diagup\quad\diagdown \\ C_6H_4 \qquad CH_2 \\ \diagdown\quad\diagup \\ N \\ H \end{array}$$

la cui costituzione è ben accertata ([1]) ed ottenni oltre che α-βdimetilindolo ([2]) una piccola quantità di una base di natura evidentemente chinolinica. Questo fatto era tale da far sospettare che nel processo di deidrogenazione ora citato avvenissero anche altre reazioni più complesse nel caso in cui si abbia nel corpo esaminato, un nucleo indolieo portante uno o più atomi di carbonio in catena laterale.

Per accertarmi dell'attendibilità di tale ipotesi ho distillato su polvere di zinco, seguendo tutte le norme prescritte, il cloridrato del *diidroαmetilindolo;* come già prevedevo anche in questo caso ottenni assieme a molto *α-metilindolo,* una quantità non trascurabile di chinolina che riconobbi subito all'odore ed identificai per mezzo del picrato caratteristico fondente a 203-204° e del cloroplatinato.

Questo risultato dimostra come in certi casi non si possa fare assegnamento sopra la deidrogenazione con polvere di zinco, impiegata come mezzo diagnostico.

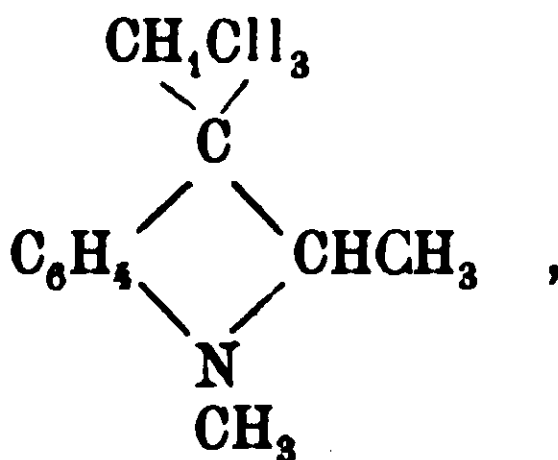
Per ultimo debbo dire però che anche le formole ora proposte mancano pur esse in certi punti al loro scopo. Sonvi infatti alcune particolarità nel comportamento di questi corpi e di certi derivati, che non possono esser, neppur ora, spiegate sufficientemente. Non ritengo per ora opportune di menzionare tali casi, giacchè occorre prima di tutto di conoscere bene il comportamento generale dei corpi aventi struttura analoga a quella proposta; gli studi che sono già in corso su questo argomento, verranno forse a chiarire i punti che al presente appariscono oscuri.

Così avvenne che, mentre fin nella prima comunicazione che il prof. Ciamician ed io facemmo sulla ossidazione della trimetildii-

([1]) G. Ciamician - A. Piccinini, Gazz. Chim. XXVII, I, 348. — Brunner. Mon. f. Chem. 1897-95.

([2]) G. Ciamician-A. Piccinini, loc. cit.

drochinolina [1] si propose come formola probabile per la base idrogenata corrispondente, quella che più tardi doveva manifestarsi come la migliore e che qui nuovamente ricordo,

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & CH_1CH_3 & & \\
 & & \diagdown\diagup & & \\
 & & C & & \\
 & \diagup & & \diagdown & \\
C_6H_4 & & & & CHCH_3 \\
 & \diagdown & & \diagup & \\
 & & N & & \\
 & & CH_3 & &
\end{array} ,
$$

non si credette poi opportuno di proporre per la base biidrogenata da cui la precedente deriva, la struttura sopra esposta, giustamente ritenendo esser necessari altri fatti ben dimostrativi in appoggio di una ipotesi che si può dire non abbia riscontro in nessun altro caso noto.

Per tal modo potè accadere che la pubblicazione di questi studi, già da lunga pezza intrapresi e di lento progresso per numerose difficoltà di preparazione e purificazione delle sostanze necessarie, non potesse prima d'ora esser effettuata; e dopo cioè che altri ricercatori estranei a questo campo con una sintesi della trimetildiidrochinolina, inspirata loro dalla preparazione sintetica delle sostanze fondamentali di queste serie, già eseguita dal mio collega G. Plancher [2], proposero formolo in parte corrispondenti alle idee e ai fatti ora esposti, senza tener conto del lavoro ohe in questo laboratorio alacremente si esoguiva.

Parte sperimentale

I.

Sdoppiamento della dimetiltetraidrochinolina secondaria $C_{11}H_{15}N$.

Gr. 10 di base riottenuta dal cloridrato purissimo, fondente a

[1] G. Ciamician ed A. Piccinini, Gazz. Chim. XXVII, I, 4.
[2] Chem. Zeitung 22, 87.

198-199^0 [1] si unirono con tanta soluzione concentrata di acido tartarico destrogiro, quanta ne occorso per avere completa salificazione della base, scaldando leggermente. La salificazione si opera a stento, occorrendo sempre un grande eccesso di acido per evitare la separazione di base per idrolisi. Lasciando a sè la massa si separò dopo qualche tempo un sale bèn cristallizzato in grossi prismi incolori. Quando i cristalli non aumentarono più di volume, vennero separati per filtrazione dalle acque madri e ridisciolti in poca acqua contenente una certa quantità di acido tartarico per evitare la scomposizione del sale che manifestasi assai facilmente sotto forma di lattescenza più o meno pronunciata. Per concentrazione a lieve calore, ridussi a piccolo volume lo sciolto e l'abbandonai al raffreddamento dopo aver aggiunto un cristallino del sale tartarico, conservato a quest' uopo. Ripetei per molte volte questo processo di cristallizzazione, fino a che il sale raggiunse un punto di fusione costante, che trovasi compreso tra 85-86^0.

La base messa in libertà dal tartrato per scomposizione con potassa e distillazione a vapore, pesava circa gr. 3, e non era in quantità tale da poter esser esaminata direttamente al polarimetro. La trasformai quindi in cloridrato che cristallizzai due volte dall' alcool. Su qnesto sale che fondeva a 203-204^0, eseguii una determinazione di azoto che mi diede i seguenti numeri:

Da Gr. 0,2126 di sostanza, ottenni cc. 11,7 di azoto ridotti a 0^0 e 760 mm., pari a gr. 0,01475 di aroto:

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{15}NHCl$
N	6,9	7,1

Con questo cloridrato purissimo feci per pesata una soluzione che riuscì al 4,44 per cento e della densità

$$D^{20^\circ,3} = 1,0055.$$

Anche l'esame polarimetrico fu eseguito alla temperatura 20^0,3 facendo uso di un polarimetro di Wilde con una colonna di liquido

[1] Ferratini, Gazz. Chem. XXIII, II, 108.

di 2 decimetri di spessore. In queste condizioni osservai come media di 15 letture una deviazione nel piano di polarizzazione pari a

$$- 1^{0},4$$

Con questi dati si calcola per la deviazione specifica del cloridrato

$$(\alpha)_{D} = - 15^{0},6$$

facendo uso della nota formola

$$\alpha_{D} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p. d.^{t}}$$

Per quanto io abbia cercato di porre il massimo rigore in queste determinazioni, pure debbo dire che non posso attribuire a questi numeri che un valore approssimativo, giacchè gli strumenti di cui potevo disporre erano ben lungi dal possedere quel grado di perfezione occorrente per dare risultati rigorosamente esatti.

Dalle acque madri del tartrato ora menzionato, cercai con ripetute concentrazioni, di separare più che fosse possibile il sale cristallizzabile; non riuscì però nell'intento, giacchè stando a se, la massa si alterò profondamente, colorandosi in verde-scuro, in modo tale che anche ricavandone la base per distillazione a vapore, non potei avere che un prodotto assai impuro. Non ritenni perciò opportuno di completare, pel momento, la ricerca eseguendo la separazione dell'altro isomero destrogiro che deve esser contenuto nelle acque madri, approfittando dell'elegante metodo proposto dal Marckwald [1], poichè la quantità di materiale da cui dovevo partire era evidentemente troppo esigua.

II.

Ossidazione della tetrametildiidrochinolina con permangato potassico.

Gr. 12 di base furono sospesi in 90 cc. di potassa al 20 per cento contenuta in un ampio pallone raffreddato internamente ed

(1) Berl. Ber. 29-43.

esternamente con ghiaccio. S' aggiunse quindi in piccole porzioni una soluzione di permanganato potassico raffreddata a 0^0, fino a che rimase inalterato il colore violetto.

Occorsero a questo scopo cc 3000 di soluzione ossidante. Si estrasse quindi ripetutamente con etere e l' estratto etereo oleoso fu sbattuto con acido solforico, per eliminare la base inalterata. L' olio neutro insolubile nell' acido fu ricuperato con etere; dopo perfetta essiccazione con carbonato potassico fu sottoposto a distillazione in corrente di idrogeno. Esso bolliva la prima volta tra 245-270^0, lasciando nel palloncino un residuo denso e colorato che a poco a poco si solidificò. Rinnovai la distillazione per due volte, separando così un'altra piccola quantità del residuo cristallizzabile.

Il distillato era un liquido molto denso, perfettamente incoloro, molto rifragente, inalterabile all'aria; era pochissimo solubile negli acidi minerali concentrati e la soluzione veniva scomposta per aggiunta di acqua; non scomponeva il permanganato in soluzione alcoolica Essendo falliti completamente tutti i tentativi per trarne qualche derivato purificabile, lo rettificai ancora per distillazione frazionata, e dalla porzione maggiore bollente tra 250-265^0 alla pressione di 754 mm. prelevai un saggio sul quale eseguii alcune determinazioni per orientarmi sulla natura del prodotto; ottenni i seguenti numeri:

I. Gr. 0,2394 di sostanza diedero gr. 0,1748 di H_2O e gr. 0,6640 di CO_2.

II. Gr. 0,1586 di sostanza diedero cc. 10,42 di azoto, riferiti a 0^0 e 760 mm.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{11}H_{13}NO$
	I.	II.	
C	75,7	—	75,4
H	8,2	—	7,5
N	—	8,3	8,0

Questi dati corrispondenti, quantunque in modo non perfetto, al calcolato per il *ηββ-trimetilindolinone*, dimostrano che la sostanza oleosa da me isolata deve contenere quel composto in grande quan-

tità. Infatti l'olio addizionato di un cristallino di indolinone è abbandonato a sè per molto tempo, si rapprese io una massa di cristallini leggeri, incolori che separai pèr filtrazione e cristallizzai una volta dall'etere petrolico. Il prodotto fondeva così già a 52-53^0 e nuovamente purificato fuse contemporaneamente ad un campione di indolinone puro a 55-56^0.

Una piccola porzione del prodotto liquefatto sull'acqua calda si solidificò per raffreddamento al contatto di un cristallino dell'indolinone. Un'altra porzione sciolta in poco acido acetico diluito e addizionata di cloruro mercurico diede origine al caratteristico cloromercurato fondente a 125-126^0 e cristallizzato in lunghissimi aghi incolori.

La parte oleosa separata dai cristalli ora menzionati contiene ancora una grandissima quantità del prodotto chetonico, accompagnato evidentemente da impurezze che gli impediscono di solidificarsi.

Infatti ad esso si possono trarre alcuni derivati dell'indolinone in quantità notevole. A questo scopo riunii tutto il prodotto sciogliendolo in etere ed essiccatolo nuovamente lo sottoposi ad un'altra distillazione in cui tenni separata la maggior porzione bollente tra 260-265^0; che divisi in due parti. Trattai una di queste porzioni di sostanza, sciolta in acido acetico, con acqua di bromo; ottenni tosto un abbondante precipitato solido che scolorato con anidride solforosa, purificai per cristallizzazione dall'alcool e dall'etere petrolico, da cui si separò in prismetti che per la composizione e il punto di fusione 125-126^0, corrispondono perfettamente al bibromoderivato del prodotto chetonico $C_{11}H_{13}NO$ (1). La quantità di derivato ottenuto dimostrò poi che la massima parte dell'olio deve esser costituita dall'indolinone.

Analisi. Gr. 0,3488 di sostanza diedero gr. 0,1167 di H_2O e gr. 0,5070 di CO_2.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{11}Br_2NO$
C	39,5	39,6
H	3,7	3,3

Dalle acque madri di questo bromoderivato potei isolare anche

(1) Brunner, Monatshefte f. Chem. 1896, 276.

una piccola quantità, insufficiente per l'analisi, di un altro derivato bromurato fondente a 180° e cristallizzato in lunghi aghi esilissimi.

Un'altra parte dell'olio, sciolta in acido acetico e versata nell'acido nitrico comune diluito con egual volume di acido acetico, lievemente riscaldato a b. m. diede per diluzione con acqua, una abbondante quantità di un nitroderivato cristallizzato in aghetti che raccolti e purificati dall'alcool fusero a 203-204° come il nitroderivato dell'indolinone ([1]).

Mi occupai finalmente della parte meno volatile del prodotto di ossidazione, che rimase come residuo solido nei palloncini in cui distillai il prodotto greggio. Questo corpo è discretamente solubile nell'etere di petrolio; lo asportai quindi dai palloncini per mezzo di questo solvente e lo scolorai con carbone animale; concentrando la soluzione si separò la sostanza in prismetti incolori che allo stato puro fondono a 124°.

Questo corpo è di natura perfettamente neutra; si scioglie a stento nell'acido cloridrico e nella potassa caustica al 20 % bollenti e se ne separa per raffreddamento, beu cristallizzato e collo stesso punto di fusione. Bollito anche a lungo col liquido del Fehling non lo riduce affatto, e trattato con bicromato potassico ed acido solforico concentrato, dà una colorazione rosso sangue che per diluzione passa al verde.

All'analisi diede i numeri seguenti corrispondenti alla formola $C_{12}H_{15}NO$.

I. Gr. 0,1790 di sostanza diedero gr. 0,1280 di H_2O e gr. 0,5006 di CO_2.

II. Gr. 0,1848 di sostanza diedero gr. 0,1360 di H_2O e gr. 0,5188 di CO_2.

III. Gr. 0,1542 di sostanza diedero cc. 9,24 di azoto riferiti a 0° e 760 mm.

In 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $C_{12}H_{15}NO$
	I.	II.	III.	
C	76,3	76,6	—	76,1
H	8,0	8,2	—	8,0
N	—	—	7,5	7,4

([1]) Brunner, Monatshefte f. Chem. 1896, 276.

In realtà però al corpo ora descritto deve corrispondere una formola doppia giacchè la sua grandezza molecolare determinata col metodo crioscopico in benzolo, risultò eguale al doppio del valore che si calcola per la formola semplice ora citata. Riporto qui i risultati delle determinazioni crioscopiche che non poterono esser estese ad un numero maggiore di concentrazioni per mancanza di materiale.

Concentrazione	Abbass. term.	Peso mol. (K=50)
0,6120	0°,08	383
1,7695	0, 23	385

Peso mol. calc. per $(C_{12}H_{15}NO)_2 = 378$.

Non ho potuto studiare di più questo corpo che deriva evidentemente dalla ossidazione e condensazione di due molecole di base perchè non potevo disporne in quantità sufficiente per le ricerche. La massa totale del prodotto solido ricavato dall'ossidazione dei 12 gr. di tetrametildiidrochinolina, ascendeva a gr. 1,80 in tutto.

III.

Ossidazione della pentametildiidrochinolina $C_{14}H_{19}N$.

Cinque grammi di base ottenuta dal corrispondente jodidrato purissimo si ossidarono con permanganato potassico in modo identico a quello descritto per la base tetrametilata, in presenza di potassa e raffreddando a 0°. Ottenuta la persistenza del colore del reattivo ossidante si estrasse per più volte la massa liquida con etere. Il residuo stesso lasciato dalla soluzione eterea per eliminazione del solvente, si dibattè con acido solforico diluito per asportare la base sfuggita all'ossidazione, che si rimise poi in libertà con potassa e si riossidò nuovamente estraendo poi il prodotto di ossidazione e riunendolo al primo, dopo averlo lavato con acido solforico; così la base vien totalmente trasformata nel suo prodotto di ossidazione, che è un olio denso, neutro colorato in giallo, che per contatto di un cristallino dell'indolinone più volte citato si solidifica in breve tempo.

Dopo aver lasciato il prodotto solido in essiccatore per alcune ore onde eliminarne completamente l'acqua, lo sciolsi in etere petrolico e lo scolorai con carbone animale. Per concentrazione del liquido ebbi un'abbondante cristallizzazione del prodotto in larghe tavole perfettamente incoloro, fondenti a 53 54°. Il prodotto così ottenuto pesava circa 4 grammi. Lo purificai nuovamente fino a che ebbe raggiunto il punto di fusione 55-56° e lo analizzai.

Analisi. Gr. 0,1806 di sostanza diedero gr. 0,1281 di H_2O e gr. 0,5112 di CO_2.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{13}NO$
C	75,5	75,4
H	7,7	7,2

Per ulteriore controllo preparai anche da questo chetone il bibromo e il nitroderivato; essi fondevano rispettivamente a 126° e 204°, confermando l'identità del composto da cui derivano col chetone che ottiensi dalla cosidetta trimetildiidrochicolina.

La base pentametilata si ossida assai bene anche colla miscela cromica del Beckmann, operando nel modo descritto a proposito dell'ossidazione della trimetildiidrochinolina (1). Da un grammo di base ottenni con questo metodo gr. 0,65 di chetone puro.

IV.

Distillazione del cloridrato dell'α-metildiidroindolo su polvere di zinco.

Distillai 4 gr. di cloridrato di diidrometilchetolo puro e secco (2) con polvere di zinco, in porzioni di 1 gr. per volta, mescolando esattamente la sostanza con 10 volte il suo peso di polvere metallica previamente essiccata a 110°, e seguendo in tutto le norme prescritte per tale operazione (3).

(1) G. Ciamician-A. Piccinini, Gazz. Ch. XXVII, I, 836.
(2) Jackson, Berl. Ber. XIV, 888.
(3) Ludenburg, Berl. Ber. XX, 1647 — Hofmann, Berl. Ber. XVII, 825.

Ottenni così una notevole quantità di metilcbetolo che si solidificò spontaneamente nel collettore, commista con una materia basica di odore chinolinico schietto, che asportai trattando tutto il distillato con acido cloridrico diluito e scaldando lievemente fino a produrre la fusione della massa cristallizzata. Asportai quindi l'indolo con etere e trattai il liquido acido con alquanto nitrito potassico allo scopo di trasformare nel corrispondente nitrosoderivato quelle traccie di metildiidroindolo che potevano esser sfuggite alla deidrogenazione. Dopo aver trattato nuovamente più volte con etere il liquido lo neutralizzai con potassa e lo sottoposi a distillazione a vapore. Passarono alcune goccie di una sostanza basica avente il caratteristico odore della chinolina, che neutralizzai con acido cloridrico e, dopo aver sufficientemente concentrato il liquido, precipitai con una soluzione acquosa satura di acido picrico. Raccolsi il precipitato e lo feci cristallizzare dall' alcool, in cui era poco solubile. Dopo una purificazione sola fondeva a 202-203^0 contemporaneamente ad un campione di picrato di chinolina espressamente preparato.

Siccome il sale non era in quantità sufficiente per poterne fare un'analisi, lo scomposi con potassa e trasformai la base ricuperata in cloroplatinato; questo sale fondeva esattamente a 218^0 come il cloroplatinato di chinolina [1].

Il rendimento in base chinolinica di questa reazione è paragonabile in tutto a quello che già osservai operando nello stesso modo sulla ββ-dimetilindolica [2]; esso è però inferiore a quello ottenuto dal Ferratini nella sua distillazione della cosidetta *dimetiltetraidrochinolina* secondaria. Evidentemente la trasformazione del nucleo diidroindolico in chinolinico in queste condizioni deve esser molto influenzata dal numero e dalla disposizione delle catene laterali.

Bologna. Istituto Chimico della R. Università, 1 Luglio 1898.

---

(1) Lellman, Alt. Lieb. Ann. 237, 328.

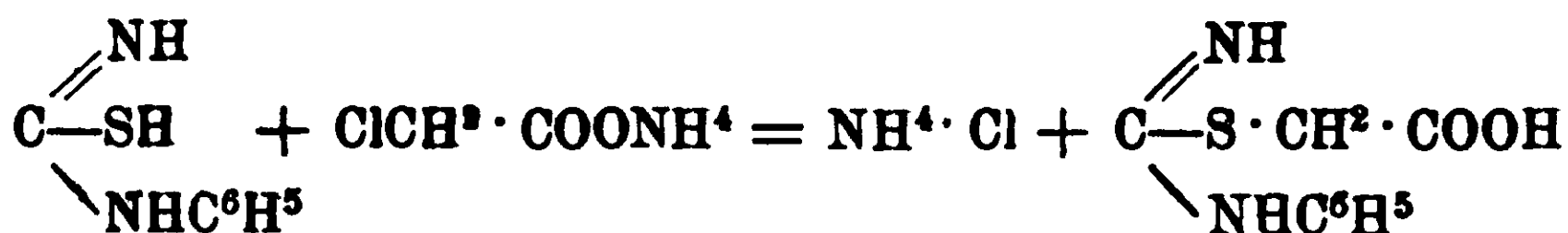
(2) G. Ciamician-A. Piccinini, Gazz. XXVII, I, 348.

Sull'acido o.feniltioidantoinico;
nota di RIZZO NICCOLÒ.

(Giunta il 4 luglio 1898).

In una nota pubblicata io questa Gazzetta Chimica, (1898, parte 1ª, pag. 356) ho esposto le ragioni per cui, i così detti acidi feniltioidantoinici, preparati uno da Jäger e l'altro da P. Meyer, non possono avere entrambi la formola loro assegnata dagli autori; e dimostrato, per quello di Jäger, la formola di anilide, la quale corrisponde a tutte le sue proprietà. Siccome m'ero proposto di studiare anco l'altro acido, così espoogo adesso i risultati ottenuti, i quali confermano la formola data dall'autore.

P. Mayer ottiene il suo acido facendo agire la feniltiourea sul cloracetato d'ammonico;

$$C\begin{cases}=NH \\ -SH \\ \diagdown NHC^6H^5\end{cases} + ClCH^2 \cdot COONH^4 = NH^4 \cdot Cl + C\begin{cases}=NH \\ -S \cdot CH^2 \cdot COOH \\ \diagdown NHC^6H^5\end{cases}$$

e ne descrive le proprietà dicendo: che esso è solubile negli alcali caustici, che bollito con acido acetico glaciale o con ammoniaca concentrata si converte nell'orto feniltioidantoina e che sostituendo l'acido cloridrico diluito all'acido acetico glaciale si ottiene la fenilsenfolglicolide.

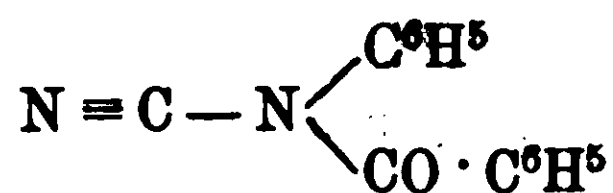
Siccome il P. Meyer aveva constatato che, il suo composto non si decompone per la semplice ebollizione con acqua, volli tentare la reazione in tubo chiuso ad alta temperatura; e dopo 4 ore a 150° ottenni una sostanza gialla, solubile in alcool, che constatai essere la o. feniltioidantoina. Nell'aprire il tubo mi accorsi all'odore della presenza di acido solfidrico.

Se si cerca benzoilizzare col metodo di Baumann-Schotten l'acido o. feniltioidantoinico, si ottiene una sostanza, la quale cristallizzata dall'alcool si presenta in aghetti incolori fondenti a 124°. All'analisi diede i seguenti risultati:

per gr. 0,2350 di sostanza gr. 0,6489 di CO^2 e gr. 0,1078 di H^2O.
„ „ 0,2321 „ cc. 27 di N. a 27° e 740mm.

	Calcolato per $C^{14}H^{10}ON^2$	Trovato
C	75,67 %	75,30
H	4,50 „	5,09
N	12,61 „	12,89

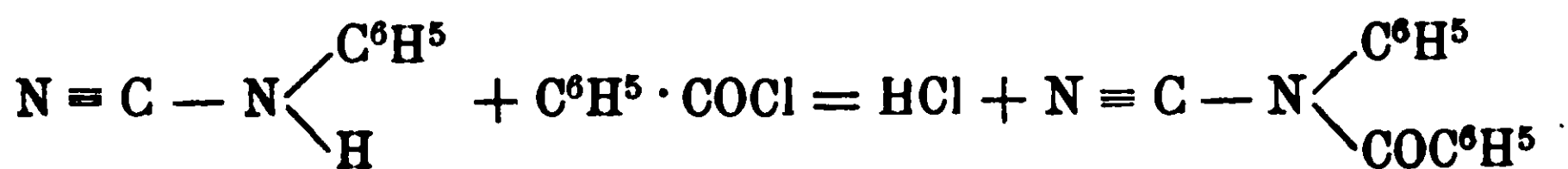
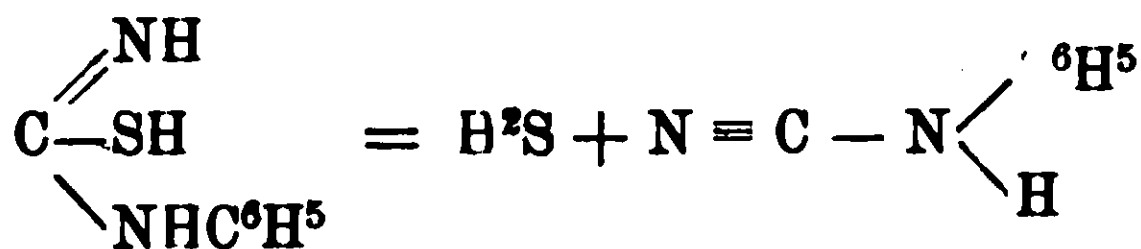
i quali corrispondono alla formola della benzoiifenileianammide.

$$N \equiv C - N \begin{cases} C^6H^5 \\ CO \cdot C^6H^5 \end{cases}$$

Per meglio constatare ciò preparai la fenilcianammide col metodo di Hofmann, (B. 18, 3220) e ne ottenni il derivato benzoilico operando come sopra. Il prodotto così ottenuto coincide perfettamente col primo.

Ciò prova che, per l'azione combinata della potassa caustica e del cloruro di benzoile, l'acido o. feniltioidantoinico si scinde, analogamente alla feniltiourea quando viene scaldata con potassa ed acetato di piombo, dando la fenilcianammide. E questa in presenza di cloruro di benzoile dà il derivato benzoilico.

$$C \begin{cases} =NH \\ -SH \\ NHC^6H^5 \end{cases} = H^2S + N \equiv C - N \begin{cases} {}^6H^5 \\ H \end{cases}$$

$$C \begin{cases} =NH \\ -S \cdot CH^2 \cdot COOH \\ NHC^6H^5 \end{cases} = HS \cdot CH^2 \cdot COOH + N \equiv C - N \begin{cases} C^6H^5 \\ COC^6H^5 \end{cases}$$

$$N \equiv C - N \begin{cases} C^6H^5 \\ H \end{cases} + C^6H^5 \cdot COCl = HCl + N \equiv C - N \begin{cases} C^6H^5 \\ COC^6H^5 \end{cases}$$

La semplice azione della potassa a freddo, non decompone l'acido o. feniltioidantoinico; mentre se ne ottiene lo scopo a caldo, e si forma la fenilcianammide.

Confrontando le due prime equazioni sopra scritte, si scorge chiaramente, dallo analogo comportamento della feniltiourea e dell'acido o. feniltioidantoinico, che quest'ultimo differisce da quella per avere al posto dell'idrogeno solfidrilico il gruppo dell'acido acetico (— $CH^2 \cdot COOH$).

Tentai di preparare l'etere e l'ammide dell'acido o. feniltioidantoinico. A tal uopo feci reagire la feniltiourea, sciolta nell'alcool contenente la quantità calcolata di potassa caustica, con l'etere monocloracetico, e colla cloracetammide.

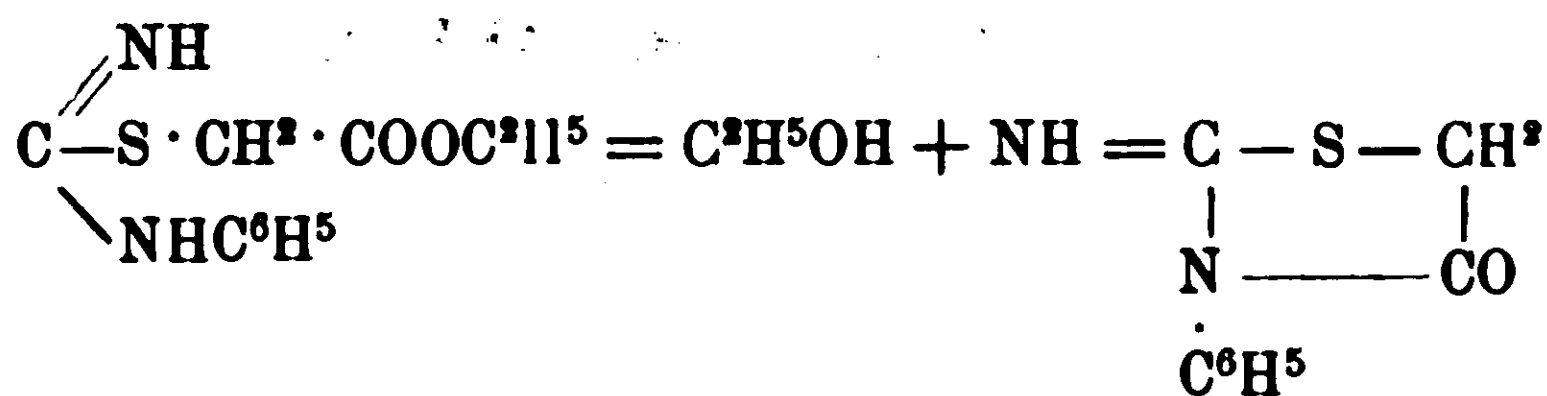
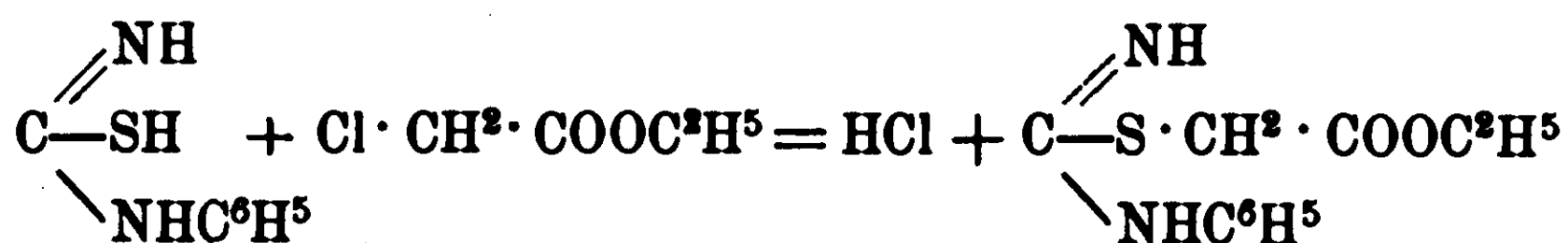
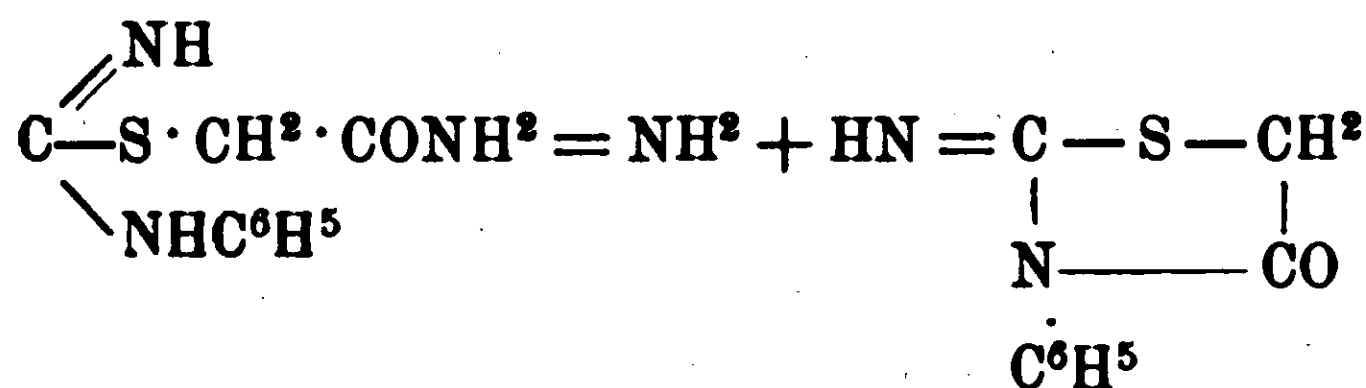
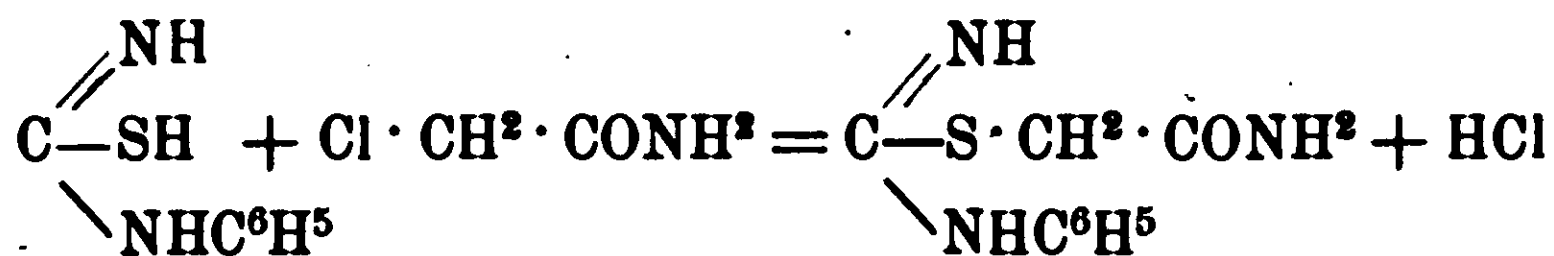
Ottenni, nel primo caso la feniltioidantoina, insieme a poco acido o. feniltioidantoinico, dovuto probabilmente alla saponificazione di una parte dell'etere cloracetico; e nel secondo la sola ortofeniltioidantoina. E probabile che, in queste reazioni si formi dapprima l'etere e l'ammide dell'acido, i quali perdendo rispettivamente alcool ed ammoniaca si trasformino nell'o. feniltioidantoina.

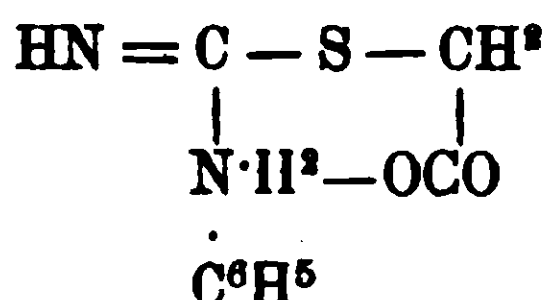
$$\begin{array}{l} \;\;/\!\!/NH \\ C-SH \\ \;\;\backslash NHC^6H^5 \end{array} + Cl \cdot CH^2 \cdot COOC^2H^5 = HCl + \begin{array}{l} \;\;/\!\!/NH \\ C-S \cdot CH^2 \cdot COOC^2H^5 \\ \;\;\backslash NHC^6H^5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \;\;/\!\!/NH \\ C-S \cdot CH^2 \cdot COOC^2H^5 \\ \;\;\backslash NHC^6H^5 \end{array} = C^2H^5OH + NH = \begin{array}{l} C - S - CH^2 \\ | \qquad\quad\;\; | \\ N \text{———} CO \\ \cdot \\ C^6H^5 \end{array}$$

ed analogamente:

$$\begin{array}{l} \;\;/\!\!/NH \\ C-SH \\ \;\;\backslash NHC^6H^5 \end{array} + Cl \cdot CH^2 \cdot CONH^2 = \begin{array}{l} \;\;/\!\!/NH \\ C-S \cdot CH^2 \cdot CONH^2 \\ \;\;\backslash NHC^6H^5 \end{array} + HCl$$

$$\begin{array}{l} \;\;/\!\!/NH \\ C-S \cdot CH^2 \cdot CONH^2 \\ \;\;\backslash NHC^6H^5 \end{array} = NH^2 + HN = \begin{array}{l} C - S - CH^2 \\ | \qquad\quad\;\; | \\ N \text{———} CO \\ \cdot \\ C^6H^5 \end{array}$$

Questi fatti mostrano la tendenza spiccata dei predetti composti a formare delle catene chiuse, tendenza che, sembra strano, manchi all'acido libero. Di questa differenza si può, fino ad un certo punto, rendersi ragione, ammettendo per il composto di P. Meyer non la forma di un acido libero, ma quella di un sale interno così costituito:

$$\begin{array}{l} HN = C - S - CH^2 \\ \qquad \; | \qquad\quad | \\ \qquad N \cdot H^2 - OCO \\ \qquad \; \cdot \\ \qquad C^6H^5 \end{array}$$

Tale formola spiega la insolubilità del composto nei carbonati alcalini, e la sua solubilità negli alcali oaustici.

Laboratorio di Chimica Generale della R Università di Messina — 2 Luglio 1898.

Sul comportamento crioscopico dei picrati; nota di G. BRUNI e R. CARPENÈ.

(*Giunta il 5 luglio 1898*).

È noto come l'acido picrico abbia un'estrema facilità a combinarsi con un numero enorme di composti organici di costituzione e di funzione chimica diversissime.

I prodotti che così si originano sono in generale ben cristallizzati e facilmente purificabili, ciò che rende l'acido picrico un reagente prezioso nelle ricerche chimiche.

Dicemmo che l'acido picrico si unisce con composti di diversissima funzione chimica. Infatti — oltre ai sali che esso forma colle basi inorganiche — l'acido picrico, grazie alle sue spiccate proprietà acide, dà origine con pressochè tutte le basi della chimica organica ad una serie numerosissima di sali.

Esso si addiziona però anche a composti in cui la funzione basica è debolissima o quasi nulla. Così esso dà composti beu ca-

ratterizzati e stabili con l'indolo e con tutti i suoi omologhi, mentre è noto che questi corpi difficilmente si salificano anche cogli acidi minerali più energici, ed in ogni caso i composti che si originano sono sempre assai instabili.

Ma l'acido picrico si combina anche con corpi in cui di proprietà basiche non v'è più traccia. Così sono noti composti dell'acido picrico con molti fenoli e coi loro eteri ([1]). I primi studiati, ed i meglio caratterizzati di tali composti sono quelli dei naftoli (Marchetti l. c.). Tali combinazioni non avvengono sempre nelle proporzioni di una molecola di ac. picrico per una di fenolo. Il picrato di fenolo avrebbe la composizione: $C_6H_5OH(C_6H_5N_3O_7)_2$ (Gödike l. c.).

L'acido picrico può combinarsi anche con composti di costituzione lattonica; p. es. colla fenilcumalina di Ciamician e Silber ([2]). Sono noti inoltre composti dell'acido picrico coi chetoni della serie aromatica; p. es. coll'acetofenone (Gödike l. c.).

Infine l'acido picrico si combina con moltissimi idrocarburi della serie aromatica, sia a nucleo semplice come il benzolo stesso, sia a nuclei condensati come la naftalina, il fenantrene e simili. Tali composti cristallizzano assai bene, e servirono moltissimo nello studio e nella separazione degli idrocarburi stessi ([3]). Sulla loro formazione, e sulla loro insolubilità nell'acqua si basa un metodo di determinazione quantitativa di certi idrocarburi ([4]).

Come si vede, fra questi composti che vengono tutti designati generalmente col nome di picrati, esistono differenze grandissime. Così, mentre i composti dell'acido picrico colle basi organiche debbono riguardarsi come veri sali, è dubbio se come tali possano esser considerati i picrati degli indoli; e gli ultimi termini della enumerazione ora fatta, debbono certamente porsi in quella numerosa serie de' corpi che sogliono designarsi col nome di *combinazioni molecolari* o di *composti d'addizione*.

Sulla natura intima di tali combinazioni ben poco si sa. Esse

([1]) Marchetti, Gazz. chim. ital, XII, 503 (1872).
Gödike, Berichte, XXVI, 3, 3042 (1893).
Ampola, Gazz. chim. ital., XXIV, I, 482 (1894).

([2]) Severini, Gazz. chim. ital., XXVI, II, 841 (1896).

([3]) Fritzche, Liebig's Annalen, 109, 247 (1859).
Berthelot, Bull. d. la Soc. Chim., VII, 30 (1867).

([4]) Küster, Berichte, XXVII, 1101 (1894).

sono senza dubbio paragonabili ai sali doppi della chimica inorganica. Lo studio di questi ultimi venne intrapreso e vien tuttora proseguito dai chimici della scuola Olandese (1). Finora però questi autori giunsero a conclusioni definitive solo sulle condizioni e sui processi di formazione e di scissione di questi composti doppi; dai loro lavori non venne però ancora portata la luce sulla loro intima costituzione.

Dei composti analoghi della chimica organica ancor meno si sa. Su questo argomento vennero recentemente eseguiti parecchi lavori di B. Kuriloff (2). Egli basandosi sulla regola della fase e sulla legge dell'azione di massa, studiò i processi di formazione, e l'andamento delle temperature di congelamento di taluni di questi composti doppi in presenza di uno o dell'altro dei componenti. Egli scelse come esempi i picrati di benzolo e di β naftolo ed il composto di trifenilmetano col benzolo. Però nemmeno qnesti interessanti lavori, i quali sono indirizzati sopratutto a studiare l'andamento dinamico dei processi di formazione dei prodotti in questione, ci forniscono una spiegazione qualsiasi intorno alla loro vera struttura.

Ci parve quindi interessante di portare un contributo allo studio di questo importante problema; ed a tale scopo scegliemmo come materiale sperimentale i composti dell'acido picrico come i più numerosi ed i più facilmente accessibili.

Io questa prima nota vengono riferite le esperienze eseguite intorno al comportamento crioscopico delle soluzioni dei composti d'addizione dell'acido picrico, paragonandolo al comportamento delle soluzioni di quei picrati che debbono riguardarsi come veri sali.

Alcune determinazioni crioscopiche sui picrati d'addizione vennero eseguiti da varii autori. Paternò e Nasini (3) sperimentarono su soluzioni acetiche del picrato di naftalina; Severini (4) esaminò

(1) I. H. van't Hoff. Biidnng und Spaltnng von Doppelsalze, Leipzig 1897. Inoltre vedi numerosi lavori di van't Hoff, Bakknis Roseboom, Sehreinemaker, van Deventer, Meyerhoffer, Reicher, Vriens, van der Heiden, Cohen, etc.

(2) Zeitsehr. f. phys. Chemie, XXIII, 90, 547, 678; XXIV, 441. 697 (1897); XXV, 419 (1898).

(3) Gazz. chim. ital., XIX, 202 (1889).

(4) Gazz. chim. ital., XXVI, II, 841 (1896).

le soluzioni benzoliche ed acetiche del picrato di fenilcumalina; Kuriloff [1] eseguì misure crioscopiche ed ebullioscopiche sulle soluzioni benzoliche del picrato di β naftolo. In tutti questi casi si trovò che tali picrati erano completamente scissi nei loro componenti. Nel caso del picrato di β naftolo Kuriloff arrivò alla stessa conclusione in un modo diverso ed interessante, fondandosi sulla legge dell'azione di massa, ed utilizzando la nota formola;

$$\frac{u_1 u_2}{u} = k$$

dove sono, u, u_1, u_2 rispettivamente le concentrazioni della parte non dissociata e dei due componenti, e k una costante.

Volendo ora eseguire le determinazioni crioscopiche su un materiale sperimentale abbastanza largo, si presentava una prima difficoltà; cioè la scelta del solvente. Infatti mentre i composti d'addizione dell'acido picrico sono in genere facilmente solubili nei solventi ordinari p. es. nel benzolo, i picrati delle basi organiche lo sono assai meno, e taluni anzi sono affatto insolubili. Ora lo scopo del lavoro essendo appunto quello di confrontare i risultati ottenuti con queste diverse serie di prodotti, era necessario trovare un solventè in cui tutti fossero abbastanza solubili. E dopo molte prove scegliemmo l'acetofenone.

Questo solvente venne introdotto in crioscopia da Garelli e Montanari i quali determinarono per esso la costante $k = 56,5$ della quale ci siamo serviti in queste esperienze. I citati autori notarono già le estese proprietà solventi di questo composto; esso infatti scioglie assai bene tutti i picrati che noi abbiamo esaminati, anche quelli ehe sono del tutto insolubili nei comuni solventi.

L'acetofenone usato proveniva dalla ditta Kahlbaum. Venne distillato raccogliendo la porzione passante fra 198°,5 e 199°,5 a 757^{mm}. Fondeva a +20°,3. Nell'uso di questo solvente nelle determinazioni crioscopiche occorre di prendere speciali precauzioni per le quali rimandiamo alla citata memoria di Garelli e Montanari.

Il fatto che l'acetofenone può combinarsi coll'acidò picrico for-

(1) Zeitschr. f. Phys. Ch., XXIV, 700 (1897).

mando un picrato, non può apportare perturbazioni nelle determinazioni crioscopiche da noi eseguite. Infatti i picrati d'addizione, ai quali appartiene certamente quello dell'acetofenone, sono dissociati anche quando sono disciolti in uno dei loro componenti. Questo fatto che venne ora dimostrato da Kuriloff (l. c.) era già noto da tempo. Infatti p. es. le determinazioni crioscopiche ci forniscono per l'acido picrico sciolto in benzolo (che pure forma un picrato), un peso molecolare normale. Tuttavia abbiamo voluto per maggior sicurezza sperimentare il comportamento crioscopico dell'acido picrico stesso sciolto nell'acetofenone, ed abbiamo ottenuto come era prevedibile, numeri perfettamente normali.

Concentrazione	Abbassamento term.	Peso molecolare (k = 56,5)
		$C_6H_3N_3O_7 = 229$
1,0854	0°,28	219
2,4854	0, 64	219
4,1187	1, 05	222

Ecco ora i risultati che abbiamo ottenuto dalle soluzioni dei diversi picrati:

Concentrazione	Abbassamento term.	Peso molecolare (k = 56,5)
Picrato di naftalina. $C_{10}H_8 \cdot C_6H_3N_3O_7 = 357$		
Aghi giallo chiari. P. di fus. 149° [1]. Monoclini [2].		
1,1451	0°,39	164
1,4348	0, 49	165
2,3607	0, 79	169
2,7866	0, 93,5	168

[1] Fritzsche, Annalen, 109, 247.

[2] Bodowig, Zeitschr. f. Kryst. III, 411.

Concentrazione	Abbassamento term.	Peso molecolare (k = 56,5)
3,6323	$1^0,18$	174
4,1835	1, 39,5	173

Anche in soluzione acetica, come fu già detto, questo picrato è oompletamente scisso nei suoi componenti. (Paternò e Nasini l. c.).

Picrato di fenantrene. $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_3N_3O_7 = 407$.

Aghetti rosso-aranciati. P. di fus. 145^0 (1).

1,1447	$0^0,32$	202
2,2905	0, 63	205
3,4386	0, 94	207

Picrato di antracene. $C_{14}H_{10} \cdot C_8H_3N_3O_7 = 407$.

Aghetti rosso scuri. P. di fus. 138^0 (2).

0,8358	$9^0,23$	205
1,2609	0, 35	204
1,7674	0. 46	217

Picrato di α. naftolo. $C_{10}H_8O \cdot C_6H_3N_3O_7 = 373$.

Aghi rosso aranciati. P. di fus. 190^0 (3). La preparazione dei picrati dei naftoli fu fatta da Marchetti in soluzione alcoolica. Noi abbiamo trovato che la preparazione riesce assai più facile, ed i prodotti cristallizzano meglio operando in soluzione benzolica.

0,9975	$0^0,30$	188
1,9476	0, 58	190
2,9085	0, 82	201

(1) Graebe, Annalen, 167, 137; Fittign. Ostarmayer, Annalen, 166, 363.

(2) Barthelot, Bull. d. Soc. Chim., VII, 33.

(3) Marchetti, Gazz. chim. ital., XII, 503-505.

Concentrazione	Abbassamento term.	Peso molecolare (k = 56,5)

Picrato di β. naftolo. $C_{10}H_8O \cdot C_6H_3N_3O_7 = 373$.

Aghi rosso aranciati. P. di fus. 155⁰ [1].

0,5896	0⁰,17	185
1,1482	0, 35	185

Abbiamo su questo picrato eseguite alcune misure crioscopiche anche in soluzioni di benzolo e di fenolo.

In soluzione di benzolo (k = 50

0,7792	0⁰,19,5	200
1,9900	0, 45	221

In soluzione di fenolo (k = 76)

0,5627	0⁰,25	175
1,5384	0, 66	177
2,5527	1, 03	188

Questo picrato fu oggetto dei citati studii di Kuriloff. Questo autore eseguì una determinazione crioscopica, ed alcune ebullioscopiche in soluzione benzolica, dalle quali si ricavano numeri concordanti coi nostri [2].

Picrato di fenilcumalina. $C_{11}H_8O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7 = 401$.

Cristallini prismatici gialli. P. di fus. 81⁰-82⁰ [3]. Triclini [4].

[1] Marchetti, Gazz. chim. ital., XII, 508-505.

[2] Zeitschr. f. phys. ch., XXII. 700.

[3] Severini, Gazz. chim. ital., XXVI, II, 341.

[4] Boeris, ibidem.

Concentrazione	Abbassamento term.	Peso molecolare (k = 56,5)

Severini preparò questo composto mescolando le soluzioni eteree dei due componenti, e lasciando evaporare. Noi l'abbiamo preparato invece dalle soluzioni metiliche, dalle quali precipita istantaneamente quasi puro.

Concentrazione	Abbassamento term.	Peso molecolare (k = 56,5)
0,9281	0°,26,5	198
1,8428	0, 52	200
3,7546	1, 03	205
5,6750	1, 53	209

Picrato di α.naftilammina. $C_{10}H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7 = 372$.

Aghetti giallo chiari, che fondono scomponendosi a 161° [1].

Concentrazione	Abbassamento term.	Peso molecolare (k = 56,5)
1,2753	0°,38	190
2,5305	0, 65,5	218
3,7455	0, 89	237

Picrato di α. metilindolo (metilchetolo). $C_9H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7 = 360$.

Aghetti rosso aranciati [2].

Concentrazione	Abbassamento term.	Peso molecolare (k = 56,5)
0,4019	0°,12,5	182
0,8967	0, 27,5	184
1,3803	0, 40	195
2,1500	0, 61	199

(1) Smelka, Monatsh f. chemic, VI, 928.
(2) Baeyer e Iackson, Beriehte, XIII, 187.

Concentrazione	Abbassamento term.	Peso molecolare (k = 56,5(
3,0205	0°,85	201
3,7966	1, 00,5	213

Picrato di α.β.dimetilindolo. $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_3N_3O_7 = 374$.

Aghetti finissimi rosso bruni. P, di fus. 156° (¹).

Concentrazione	Abbassamento term.	Peso molecolare
0,9838	0°,25	211
2,1914	0, 56,5	219

Picrato di α.metil.β.etilindolo. $C_{11}H_{13}N \cdot C_6H_3N_3O_7 = 388$.

Aghetti finissimi rosso bruni. P. di fus. 153-154°. Questo picrato non ancora noto venne preparato dal D.r Plancher che gentilmente ce lo ha favorito. La sua preparazione e le sue proprietà verranno da lui prossimamente rese note.

Concentrazione	Abbassamento term.	Peso molecolare
0,5059	0°,15,5	197
1,0439	0, 30	197
1,7890	0, 51	198

Picrato di carbazolo. $C_{12}H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7 = 396$.

Aghetti rosso aranciati. P. di fus. 182° (²).

Concentrazione	Abbassamento term.	Peso molecolare
0,2811	0°,08	198
0,8878	0, 25	200
1,5907	0, 44,5	202

(¹) Wolff, Berichte, XXI, 125.

(²) Graebe e Glaser, Lieb. Ann., 163, 343.

Concentrazione	Abbassamanto term.	Peso molecolare (k = 56,5)
Pierato di α.metildiidroindolo. $C_9H_{11}N \cdot C_6H_3N_3O_7 = 362$.		
Piccoli prismetti giallo chiari. P. di fus. 158° (1).		
0,5456	0°,12	257
0,8730	0, 18,5	267
1,1107	0, 23	273
1,7782	0, 36,5	275
2,4721	0, 46	304
2,6817	0, 50	306
3,2138	0, 58	313
Picrato di α-β-β-trimetilindolenina. $C_{11}H_{13}N \cdot C_6H_3N_3O_7 = 388$.		
Aghetti giallo chiari. P. di fus. 157°-158° (2).		
0,4907	0°,07	396
1,1225	0, 15,5	409
Picrato di n.β.β.trimetil-α.metilenindolina. $C_{13}H_{15}N \cdot C_6H_3N_3O_7 = 402$.		
Scagliette giallo-chiare. P. di fus. 148° (3).		
1,3640	0°,20,5	376
2,5846	0, 39	375

(1) Wenzing. Lieb. Ann. 239, 244.

(2) Plancher, Berichte, XXXI, 1497.

(3) Fischer. n. Steche. Lieb. Ann. 242, 355.

Picrato di n . β . β . trietil - α . metilenindolina.

$C_{15}H_{21}N \cdot C_6H_3N_3O_7 = 444$.

Bellissimi prismi gialli. P. di fus. 121°. Anche questo picrato ci fu favorito dal D.r Plancher dal quale verrà reso noto in un lavoro di prossima pubblicazione.

Concentrazione	Abbassamento term.	Peso molecolare (k = 56,5)
0,4433	0°,5,75	436
1,2659	0, 16,25	440
2,6461	0, 33,5	446

Picrato di β . β . dietil - α . metilindolina.

$C_{13}H_{19}N \cdot C_6H_3N_3O_7 = 418$.

Aghetti gialli. P. di fus. 138° (¹).

Concentrazione	Abbassamento term.	Peso molecolare (k = 56,5)
1,2518	0°,24	295
2,4760	0, 44	318
3,7380	0, 60	352

Picrato di α . γ . dimetilchinolina. $C_{11}H_{11}N \cdot C_6H_3N_3O_7 = 386$.

Cristallini gialli. P. di fus. 193°,5 (²).

Concentrazione	Abbassamento term.	Peso molecolare (k = 56,5)
1,0208	0°,20	288
1,5153	0, 29,5	290

(¹) Ciamician e Plancher, Gazz. chim. ital., XXVII, I, 409.

(²) Beyer, Iourn. f. prak. ch. [2] 33, 401; Ferratini, Gazz. chim. ital., XXIII, II, 119.

Concentrazione	Abbassamento term.	Peso molecolare (k = 56,5)

Picrato di n. metilgranatonina (pseudopellettierina).

$C_9H_{15}NO \cdot C_6H_3N_3O_7 = 382.$

Polvere giallo-chiara microcristallina. P. di fus. 240°. Fonde decomponendosi. Questo picrato ci fu favorito dal D.r Silber.

0,7388	0°,11,5	363
2,1488	0, 33	368

Le conclusioni immediate che possono trarsi dalle misure ora esposte sono le seguenti:

I picrati degli idrocarburi, dei fenoli e dei lattoni sono in soluzione d'acetofenone completamente dissociati.

I picrati degli indoli e del carbazolo in soluzioni diluite, sono pure dissociati completamente, e solo a concentrazione elevate la dissociazione tende a diminuire alquanto.

Non esiste un distacco netto fra il comportamento crioscopico dei picrati d' addizione, e quello dei picrati delle basi organiche. Infatti i picrati di basi deboli come la naftilammina sono in soluzione diluita completamente dissociati. I picrati di basi più energiche come le chinoline, i diidroindoli e le alchilindoline sono solo parzialmente dissociati, e la dissociazione va fortemente diminuendo col crescere della concentrazione. I picrati delle basi forti contenente anelli completamente idrogenati come la ps. pellettierina si presentano pressochè non dissociati.

La dissociazione diminisce quindi in genere col crescere della basicità.

A risultati analoghi giunsero Ghira [1] e Zeppellari [2], stu–

[1] Gazz. chim. ital., XXIII, I, 341; II, 598.

[2] Ibid., XXVI, I, 257.

diando il comportamento crioscopico degli acetati di basi deboli in benzolo.

Tuttavia il grado di dissociazione non appare sempre dipendere solamente dalla basicità. Infatti mentre, come si disse, i piorati dei diidroindoli e delle alchilindoline sono abbastanza dissociati, quelli delle alchilenindoline, e delle indolenine, che come basicità non differiscono certamente di molto dalle precedenti, si presentano in soluzione come non dissociati o quasi. Facciamo notare che queste ultime basi, secondo recenti lavori compiuti in questo laboratorio contengono un doppio legame non aromatico, all'influenza del quale può supporsi dovuta la maggiore stabilità dei picrati, in confronto di quelli delle basi che non contengono tali doppi legami.

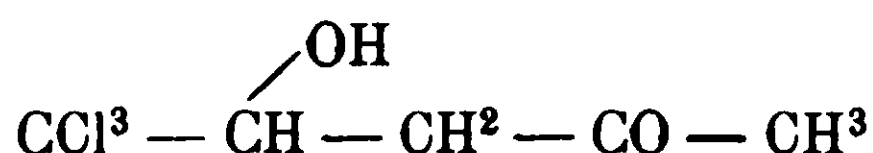
Ma su questi fatti e sulle ulteriori conclusioni, ci riserviamo di ritornare dopo aver compiuto nuove esperienze.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale delia R. Università.

Intorno ad alcuni cloral-acetoni; nota di L. GIGLI.

(Giunta il 21 giugno 1898).

W. Koenigs e E. Wagstaffe (1); e quasi contemporaneamente a loro J. Wislicenus insieme a Th. Kircheisen e E. Sattler (2) descrissero delle combinazioni del cloral coli' acetone e coll' acetofenone del tipo, p. es.:

$$CCl^3 - \overset{\diagup OH}{CH} - CH^2 - CO - CH^3$$

In occasione di ricerche le quali avevano tutt' altro obbiettivo, mi fu dato di incontrare alcuni composti appartenenti senza dubbio

(1) Berichte di Berlino XXVI, p. 554.

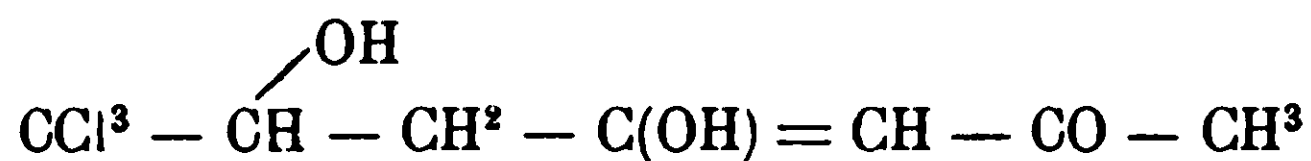
(2) Beriehte di Berlino XXVI, p. 908.

a questa classe di prodotti di addizione del clorai a corpi chetonici, e molto simili a quelli descritti dagli autori citati.

Acetilaceton-cloral.

Il miscuglio di acetilacetone e cloralio anidro, contenente però un forte eccesso di quest'ultimo, lasciato a sè per qualche tempo, si inspessisce prima, e poi si rapprende in grossissimi cristalli vitrei, duri e affatto incolori. Agitandoli e lavandoli con acqua, per asportare interamente il cloral posto in eccesso, si osserva che la rendita di prodotto è quantitativa rispetto all'acetilacetone impiegato.

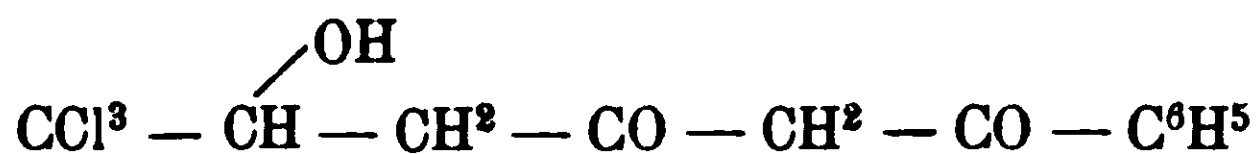
La sostanza cristallizza magnificamente dall'alcool e acqua a parti uguali, in grossi prismi duri e splendenti. Si scioglie bene nella benzina bollente, da cui si separa in grossi aghi bianchi, mentre per aggiunta di ligroina alle soluzioni benziniche si ottengono aghi setacei finissimi. La soluzione alcoolica fredda, dà eoa cloruro di ferro etereo una lenta colorazione rossa aranciata, la quale è molto più intensa e più rapida a formarsi se la soluzione è calda. In soluzione benzinica fredda il cloruro ferrico non produce colorazione; la produce invece a caldo. Il prodotto è facilmente solubile nell'acqua bollente, ed è volatilissimo coi vapori di questa. Cogli alcali si decompone facilmente a freddo, sviluppando odore di cloroformio. Fonde a 78-79° senza decomposizione. Come era da prevedersi il composto corrisponde alla formula

$$CCl^3 - \overset{\diagup OH}{CH} - CH^2 - C(OH) = CH - CO - CH^3$$

ritenendo per l'acetilacetone la forma monoenolica, resa più che probabile dalle ricerche eseguite in questi ultimi tempi in questo laboratorio.

Calcolato per $C^9H^7O^3Cl^3$	C % 34,25	H % 3,63	Cl % 43,33.
Trovato	C % 34,—	H % 3,95	Cl % 43,33.

BENZOILACETON-CLORAL.

Il miscuglio di benzoilacetone con cloral in eccesso si liquefà spontaneamente con notevole raffreddamento, e dopo qualche tempo si trasforma in grossi cristalli vitrei, assai solubili in alcool e in benzina a caldo, assai meno a freddo, pnnto in ligroina. Si riesce ad ottenere puro il prodotto sciogliendolo a caldo io benzina, e facendolo cristallizzare per aggiunta di ligroina. Fonde a 101-104°. La soluzione alcoolica calda dà forte colorazione rossa con cloruro ferrico, mentre a freddo questo non avviene. È perciò molto probabile che qui, a differenza del caso precedente, si tratti della forma bichetonica del prodotto di addizione:

$$CCl^3 - \overset{\diagup OH}{CH} - CH^2 - CO - CH^2 - CO - C^6H^5$$

Calcolato per $C^{12}H^{11}O^3Cl^3$	C % 46,60	H % 3,55	Cl % 34,41
Trovato	C % 47,05	H % 3,94	Cl % 33,94

Ho provato se gli esteri degli acidi così detti chetonici, come estere acetacetico, benzoilacetico, acetosuccinico, succinilsuccinico ed altri, possano pure addizionarsi col cloral, ma ho avuto resultati negativi in tutti questi casi. Coll' estere benzoilacetico si ottiene bensì un prodotto cristallizzato, ma il punto di fusione e l' analisi fattane hanno dimostrato come esso non sia altro che il benzoilaceton-cloral ora descritto, formatosi per eliminazione del carbossile dall'estere.

Ho voluto vedere se l'addizionabilità al cloral sussisteva anche negli acetoni non saturi, ed ho avuto resultati positivi. Il benzilidenacetone si combina bensì spontaneamente col cloral, ma finora non ho potuto avere il prodotto di addizione che in forma di olio, e perciò non l'ho analizzato; mentre con l'ossima dello stesso benzilidenacetone ho avuto un bel composto cloralico.

Questa ossima fu già descritta da Jacoby ([1]) e da Zelinscky ([2]).

([1]) Beriehte di Berlino, XIX, p. 1518.

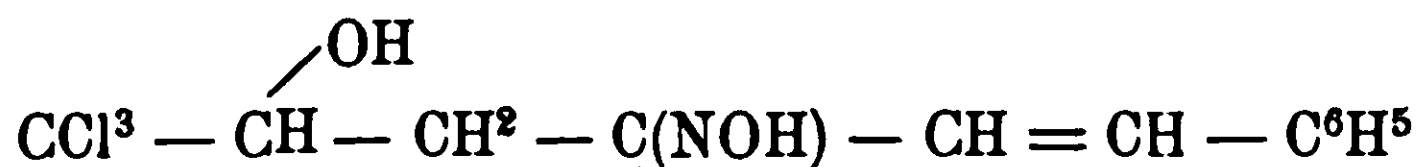
([2]) Berichte di Berlino, XX, p. 923.

La si ottiene comodamente aggiungendo alla soluzione acquosa concentrata di un peso molecolare di cloridrato di idrossilammina, prima un peso molecolare di benzalacetone e poi una molecola di anilina. Tutto si scioglie con moderato calore spontaneo, e dopo raffreddamento l'ossima formatasi ha l'aspetto di una massa cristallina bagnata di soluzione di cloridrato di anilina. P. d. f. 116°.

Calcol. per $C^6H^5—CH=CH—C(NOH)—CH^3$ C $^0/_0$ 74,53 H $^0/_0$ 6,83
C $^0/_0$ 74,75 H $^0/_0$ 7,24

Benzalacetonossima-cloral.

Quando si mescola l'ossima (1 p. molec.) con cloralio anidro (2–3 p. molec.) si avverte un forte riscaldamento spontaneo, con iscurimento del miscuglio, il quale non si liquefà completamente. Dopo qualche riposo si riscalda il miscuglio fino a completa liquefazione, e dopo 24 ore esso si è trasformato in una massa densa quasi solida, che però diventa tale per aggiunta di acqua fredda. Si ottiene così una polvere grigia insolubile nell'acqua, solubilissima nell'alcool e nella benzina, che dall'alcool cristallizza malissimo, mentre la si ottiene facilmente in cristalli purissimi splendenti, sciogliendola in poca benzina e precipitandola con 3-4 volumi di ligroina. Il prodotto così ottenuto conserva una leggera tinta bluastra. Colla potassa diluita, a caldo, si separa cloroformio, e si sente un odore simile a quello degli isocianuri. Il prodotto fonde a 113-114^0 e corrisponde alla formula:

$$CCl^3 — \overset{\diagup OH}{CH} — CH^2 — C(NOH) — CH = CH — C^6H^5$$

Calcol. per $C^{12}H^{12}NO^2Cl^3$ C $^0/_0$ 46,67 H $^0/_0$ 3,70 Cl $^0/_0$ 34,52
C $^0/_0$ 46,73 H $^0/_0$ 4,34 Cl $^0/_0$ 34,14

Pisa, dal laboratorio del Prof. Rob. Schiff, maggio 1898.

Azione di alcuni joduri alcoolici suil' α-metilindolo in ambiente alcalino;

nota di A. PICCININI.

(*Giunta il 22 luglio 1898*)

La preparazione delle basi derivanti dagli indoli per metiiazione si è fatta fin qui in apparecchi chiusi, cosicchè si potrebbe ritenere che questa reazione così interessante non fosse che il frutto delle condizioni speciali di temperatura e specialmente di pressione, cui sono sottoposte le sostanze che debbono entrare in combinazione.

Da alcune esperienze che esporrò in questa nota, sono invece tratto a credere che i processi ora citati non dipendano da altro che dalla natura stessa degli indoli. Io ho osservato che il metilchetolo sospeso in una liscivia alcalina, si metila senza alcuna difficoltà alla pressione ordinaria e alla temperatura di ebollizione del joduro alcoolico, trasformandosi nella base stessa *(trimetildiidrochinolina degli indoli)* che ottiensi quando si eseguisca la metilazione coi metodi noti; questo primo prodotto della reazione si può facilmente riconoscere interrompendo a tempo la reazione; ordinariamente però il prodotto finale è costituito interamente dal prodotto più metilato che ottener si può in queste condizioni, cioè dalla cosidetta *pentametildiidrochinolina.*

Questa reazione oltrechè metter in luce una proprietà fin qui poco studiata del metilchetolo, può anche esser applicata alla preparazione della base pentametilata suddetta, giacchè il rendimento è assai soddisfacente.

Avrei voluto estendere le mie esperienze anche intorno al comportamento di altri indoli in queste condizioni, ma ciò non mi è stato possibile pel momento. Ho potuto invece esaminare se l'azione del joduro di etile sullo stesso metilchetolo si svolge in modo paragonabile a quello ora descritto. Anche in questo caso si è verificata la formazione di basi che ho potuto identificare con quelle note per mezzo dei picrati. Debbo dire però che non mi è stato dato di poterne riscontrare una corrispondente al prodotto pentametilato citato più sopra. Ho invece constatato la presenza di notevoli quantità di quegli stessi etilindoli già isolati nel prodotto dell'etilazione del metilchetolo col processo di E. Fischer.

Questa diversità alquanto strana nel modo di agire dei due joduri alcoolici, troverà certamente una spiegazione in ulteriori ricerche.

Metilchetolo e joduro di metile in ambiente alcalino.

Si sospende l'*α-metil-indolo* in una soluzione di potassa caustica al 20 per cento e si aggiunge una certa quantità di joduro metilico, proporzionata all'alcali; si riscalda quindi a 40° circa in un pallone congiunto con refrigerante a ricadere chiuso con valvola a mercurio. Quando tutto il joduro alcoolico è stato assorbito, il che si riconosce facilmente esaminando la canna del refrigerante ed agitando, se ne aggiunge del nuovo, assicurandosi che permanga l'alcalinità del liquido, e si riscalda ancora. Questo processo si rinnova fino a che si sia impiegata una quantità di joduro di metile corrispondente al calcolato per trasformare l'indolo nella base pentametilata. Quando l'operazione è giunta a questo punto si distilla lentamente a b. m. il joduro metilico eccedente e si estrae quindi con etere l'olio che sopranuota al liquido alcalino; si dibatte più volte con acido solforico la soluzione eterea e si separano i due strati con imbuto a robinetto.

Il liquido acido scomposto con un alcali e dibattuto con etere, cede una notevole quantità di base che essiccata in soluzione eterea e distillata, dà un picrato bellissimo dopo due cristallizzazioni. Essa altro non è che la ben nota pentametildiidrochinolina ([1]). Il picrato fondente a 128-129° diede all'analisi i seguenti numeri:

Gr. 0,1829 di sostanza diedero gr. 0,0876 di H_2O e gr. 0,3754 di CO_2.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{19}N.C_6H_3(NO_2)_3$
H	5,1	5,4
C	55,8	56,0

I rendimenti di questa operazione sono buonissimi. Con 12 ore

([1]) Zatti e Ferratini, Gazz. Chim. XX, 72; XXI-II, 326. — A. Piccinini, Gazz. Chim., 1898.

di riscaldamento ottenni da 15 gr. di metilchetolo, 12 gr. circa di base.

Avendo interrotto una di queste operazioni dopo sole tre ore di reazione, potei isolare dalla parte basica asportata dall'acido solforico una certa quantità della base trimetilata, la cui presenza d'altronde, si rileva facilmente per la proprietà che ha il liquido distillato di arrossare fortemente all'aria, mentre ciò non succede che assai lentamente colla pentametildiidrochinolina. La separazione della base trimetilata si effettuò abbastanza facilmente per mezzo del picrato fondente a 148^0 [1] che è assai meno solubile nell'alcool di quello che ricavasi dal prodotto pentametilato.

Le soluzioni eteree dibattute con acido solforico, contengono una certa quantità di metilchetolo, che eliminato il solvente, cristallizza con grande facilità e può esser rimesso in reazione.

Metilchetolo e joduro d'etile in ambiente alcalino.

Ho operato anche in questo caso in modo identico a quello descritto sopra, variando solo la temperatura che portai al punto di ebollizione del joduro d'etile. Dopo due giorni di riscaldamento, operando con 15 gr. di metilchetolo, la etilazione non si avanza più sensibilmente; eliminai quindi il joduro alcoolico eccedente, ed estratta la massa oleosa dal liquido alcalino con etere, la dibattei con acido solforico diluito. Dal liquido acido colorato in rosso bruno ricavai la parte basica neutralizzando con potassa e dibattendo con etere; ottenni così un olio che arrossa fortemente all'aria e che ha odore aromatico speciale. Questo prodotto pesava circa 8 gr. Lo trasformai in picrato aggiungendo alla sua soluzione in pochissimo alcool metilico, uno sciolto concentrato di acido picrico nello stesso solvente. Dopo qualche tempo si depositarono degli aghetti finissimi splendenti, che fondevano a 189^0-190^0 come il picrato della base pseudo-secondaria $C_{13}H_{17}N$ isolata da G. Plancher dal prodotto dell'etilazione del metilchetolo in autoclave [2]. A confermare l'identità del prodotto mio con quello ora citato, ho

(1) E. Fischer. Lieb. Ann. 242-353.

(2) Gazz. Chim. XXVII, 1-399.

posto in libertà la base distillando a vapore in presenza di potassa. L'olio che ottenni non arrossava all'aria ed aveva l'odore canforico proprio della base menzionata.

Dalle acque madri alcooliche di questo picrato non ne potei più separare dell'altro per concentrazione. Diluii allora un etere fino ad intorbidamento; si depositò così a poco a poco una notevole quantità di un sale assai più fusibile e solubile del primo, che cristallizzai dall'alcool assoluto; esso fondeva a 118-119^0 e per scomposizione dava una base che arrossava energicamente all'aria [1]; non ho ritenuto necessario di eseguire analisi di questo corpo, giacchè esso corrisponde per tutte le proprietà a quello della base trietilata $C_{13}H_{16}NC_2H_5$, già preparato e favoritomi pel confronto dal mio collega G. Plancher.

Non mi è stato possibile di isolare dalle acque madri alcooliche-eteree di quest'ultimo sale, alcun altro composto che indicasse la presenza di sostanze basiche diverse da quelle ora indicate.

Credo quindi di poter concludere che almeno nelle condizioni suddescritte, l'azione del joduro etilico sul metilchetolo non si estende fino alla formazione del prodotto di massima alchilazione.

Nella soluzione eterea da cui fu asportata la parte basica coll'acido solforico, rimane una notevole quantità di una materia indolica paragonabile in tutto a quella separata da Plancher e Boeris [2] nell'etilazione del metilchetolo in autoclave. Questa sostanza indolica, sottoposta nuovamente al trattamento con joduro ètilico in presenza di alcali, subisce la stessa trasformazione ora descritta, cosicchè il passaggio dall'α-metilindolo alle basi etilate or ora menzionate, si può ritenere quantitativo, quantunque lento.

Bologna. Istituto di Chimica Generale della R. Università. 18 Luglio 1898.

---

(1) Gazz. Chim., XXVII-I, 408-411.
(2) Gazz. Chim. XXVII-I, 890.

Comportamento del diidro-α-metilindolo nella riduzione con acido jodidrico;

nota di A. PICCININI e G. CAMOZZI.

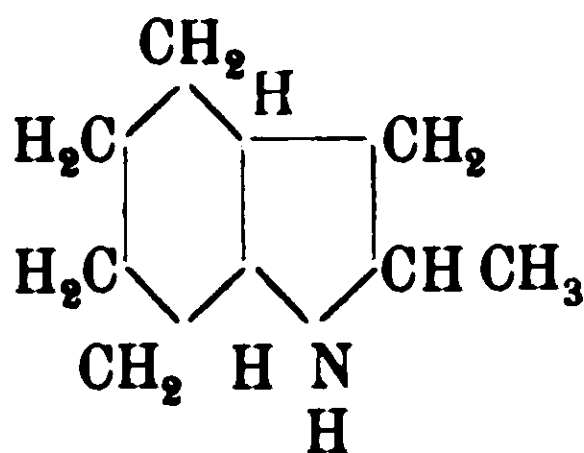
(Giunta il 22 luglio 1898).

I brillanti studi del Bamberger [1] hanno, come è noto, dimostrato l'esistenza di una completa analogia tra il comportamento del *diidro-α-metilindolo* e della *tetraidrochinolina* in gran numero di reazioni. Non ci sembrò quindi privo di interesse il ricercare se questa armonia persistesse anche in quei processi di riduzione che, parimente studiati nei più minuti particolari per quanto si riferisce alle chinoline, dallo stesso Bamberger [2], hanno, assieme a quelli eseguiti sui derivati della naftalina, gettato tanta luce sulle relazioni esistenti tra i composti aromatici e gli alifatici.

Per idrogenazione il nucleo indolico doveva trasformarsi in un aggruppamento munito di caratteri alifatici, al pari di quanto accade per quello chinolinico; e si poteva anche prevedere con sufficiente fondamento che tra i diversi stadi di idrogenazione possibili, si sarebbe dovuto originare a preferenza quello limite. Così mentre nel caso della tetraidrochinolina il passaggio può esser rappresentato come svolgentesi precipuamente nel modo indicato dallo schema seguente:

$$C_9H_{11}N + 6\,H \longrightarrow C_9H_{17}N\,,$$

nel caso nostro era logico il pensare che il processo si dovesse svolgere in modo analogo, dando origine ad un octoidruro

```
      CH2 H
H2C /    \ ——— CH2
   |      |     |
H2C \    / \   / CH CH3
      CH2  H  N
              H
```

paragonabile alla decaidrochinolina.

(1) Bamberger, Berl. Ber., XXIV, 1897. Bamberger u. Zumbro, ibid., XXVI, 1285. Bamb. u. Sterniteki, ibid., 1291.

(2) Bamberger, Lieb. Ann., 287, pag. 81 e seg. — Bamb. u. F. Lengfeld, Berlin Beriehte, XXIII, 1142.

Le nostre esperienze hanno dato invece risultati affatto diversi.

Il *diidro-α-metilindolo* sottoposto a riduzione con acido jodidrico e fosforo, in tubi chiusi, non assume per la massima parte che due atomi di idrogeno trasformandosi in una sostanza basica che si ritrova nei tubi sotto forma di jodidrato cristallizzato in fini aghetti che possono essere facilmente separati per filtrazione. Soltanto una piccola parte dell'indolo subisce un processo di idrogenazione più avanzato, e, nelle acque madri dei cristalli ora menzionati, si riscontra un'altra sostanza fortemente basica, che dai caratteri fisici, quali l'odore piperidinico e la volatilità, lascia campo a supporre che sia il composto octoidrogenato corrispondente alla decaidrochinolina. La sua quantità esigua non ci ha permesso però finora di comprovare questa ipotesi.

La base separata dal jodidrato cristallino e che si potrebbe ritenere un tetraidroindolo, presenta invece dei caratteri affatto discordanti da quelli che dovrebbe possedere un tal corpo. Così, essa non differisce notevolmente dal diidroindolo primitivo pel grado di basicità, e dà cogli acidi minerali dei sali che in soluzione acquosa hanno reazione acida fortissima e si alterano facilmente in un'atmosfera non perfettamente secca. Ma la proprietà sua che più sorprende si è la stabilità straordinaria coi riducenti. Un tetraidroindolo qualsiasi non dovrebbe opporre più alcuna resistenza all'ulteriore riduzione, non possedendo più alcuna struttura aromatica. La nostra base invece non si cangia neppure per l'azione prolungata del più energico degli agenti riduttori, e cioè dell'acido jodidrico sature a 0°, in presenza di fosforo amorfo, alla temperatura di 240°.

La spiegazione di questo comportamento così strano risultò bentosto dal fatto che la nuova base trattata con cloroformio in presenza di etilato potassico dà in modo segnalato la reazione dell'isonitrile, rivelandosi così ammina di natura primaria.

Il nucleo indolico del diidrometichetolo si apre adunque per opera degli agenti ora citati e dà origine ad una base primaria che evidentemente non può essere che l'*orto-n.propilanilina*. Questa conclusione risulta necessariamente dall'esame dei caratteri del prodotto della reazione. Oltre quelli già citati, cioè la poca basicità e la stabilità di fronte ai riducenti, sta in appoggio alla ipotesi ora enunciata il comportamento coll'acido nitroso; per cui si

genera un diazo composto che fu caratterizzato colle reazioni caratteristiche della resorcina e dei fenoli naftalinici. Anche i caratteri del derivato acetilico concordano in tutto con quelli delle acetanilidi; questo corpo dà un composto sodico ed uno mercurico e pel suo punto di fusione stabilisce un carattere differenziale tra la nostra base e l'isomero suo, l'*orto-iso-propilanilina*, con cui del resto ha grandi analogie ([1]).

Per quanto a noi consta l'o-n-propilanilina non è stata ancora preparata. Ne abbiamo fatto perciò uno studio più completo che ci è stato possibile, compatibilmente colla piccola quantità di materiale che avevamo a nostra disposizione.

La produzione della base ora menzionata avviene quasi quantitativamente impiegando per la riduzione dell'indolo, dell'acido jodidrico saturo a 15°. Abbiamo fatto alcuni tentativi per vedere se con un acido più concentrato ci fosse possibile di ottenere maggior copia della base piperidinica citata nelle precedenti pagine; abbiamo trovato però che l'impiego di acido jodidrico in soluzione acquosa satura a 0° non è affatto utile, perchè mentre fa diminuire il rendimento della base anilica, non accresce affatto quello dell'altra base a carattere piperidinico. Si formano invece notevoli quantità di ammoniaca e di idrocarburi; in questo caso si può affermare che la reazione prende lo stesso andamento di quella osservata da Bamberger e Williamson nel trattamento della tetraidrochinolina con acido jodidrico ad altissima temperatura ([2]).

Il comportamento notevole dell'idroindolo da noi esaminato, alla riduzione ci induce a credere che questa reazione possa esser applicata con qualche risultato anche ad altri corpi della stessa serie, ai quali ci proponiamo di estendere ben presto i nostri studi.

Riduzione del diidro-α-metilindolo con acido jodidrico e fosforo a 240°.

Abbiamo effettuato la riduzione scaldando per 12 ore a 240°

([1]) Cahours, Lieb. Ann., 109, 9; Filetl, Gazz. chim., 13, 878; F. J. Coustam u. H. Goldschmidt, Ber., 21, 1160.

([2]) Bamberger e Williamson, Berl. Ber., XXVII, 1477.

quindici tubi contenenti ciascuno 2 gr. di base (preparata secondo le prescrizioni di Iackson ([1]) e purificata per mezzo del picrato) 8 ce. di soluzione acquosa di acido jodidrico saturata a 15⁰ e 1 gr. di fosforo amorfo.

Compiuto il riscaldamento si trova il liquido trasformato in una massa di cristallini aciculari finissimi, per lo più colorati in giallo dalle acque madri di cui sono impregnati. Talvolta però ci accadde di osservare il prodotto perfettamente incoloro e ciò specialmente in quei pochi casi in cui la temperatura superò di alquanto il limite già indicato. Malgrado la purezza del prodotto che ottiensi in quest'ultimo caso, non abbiamo creduto opportuno di superare i 240 gradi, giacchè con queste condizioni vi è grande probabilità di esplosione dei tubi.

All'apertura di questi ultimi si nota una certa pressione, però non molto considerevole. Dopo aver cacciato i gas fosforati si estrae il prodotto della reazione raccogliendolo sopra un filtro aspirante e si scompone separatamente la parte cristallizzata e le acque madri.

Queste ultime contengono una notevole quantità dello stesso prodotto salino solido, separato per filtrazione, più tutto il sale jodidrico del diidroindolo sfuggito alla reazione, e traccie del jodidrato della base ad odore piperidinico che già abbiamo menzionato. Come già dicemmo non ci fu possibile di isolare quest'ultima sostanza; ne abbiamo potuto controllare la presenza soltanto qualitativameute per l' odore e pel fatto che la soluzione eterea anidra delle poche goccie del prodotto basico rettificato per distillazione, aveva la proprietà di assorbire l'anidride carbonica con formazione di un olio che non aveva nessuna tendenza a solidificarsi. La stessa base in soluzione cloridrica separava rapidamente l'oro e il platino dalle rispettive soluzioni saline e non dava che precipitati oleosi coi principali reattivi degli alcaloidi. Questi fenomeni si debbono senza dubbio alla presenza di notevoli quantità di prodotti indolici che mascherano i veri caratteri della base e ne impediscono la separazione.

Risultati assai migliori abbiamo avuto dallo studio della sostanza

([1]) Iackson, Berl. Ber., 14, 883.

che costituisce la parte cristallizzata del prodotto di riduzione del metildiidroindolo.

I cristalli separati per filtrazione alla pompa, si sciogliévano in poca acqua e si sottoponevano ad una breve distillazione a vapore in soluzione acida, onde eliminare i prodotti fosforati volatili e alcune traccio di idrocarburi. Si scomponeva poi il liquido con potassa raffreddando con cura e si distillava nuovamente a vapore. Il prodotto asportato era oleoso, più leggero dell'acqua, ed in essa poco solubile. Compiuta la distillazione si alcalinizzava il distillato con potassa per esportare la parte disciolta di sostanza e si estraeva ripetutamente con etere; dalla soluzione eterea si eliminava senz'altro il solvente, per lenta distillazione.

Cloridrato di o-propilanilina.

Il residuo oleoso ottenuto come sopra è detto, si salifica con acido cloridrico di discreta concentrazione, raffreddando con cura; da questa soluzione si precipita poi il sale con acido cloridrico concentrato, in cui il cloridrato stesso è quasi insolubile; dopo qualche tempo si separa il prodotto per filtrazione e lo si essica nel vuoto su calce.

Quando l'essiccamento è compiuto si purifica il sale sciogliendolo in poco alcool metilico e diluendo con etere la soluzione fino a leggero intorbidamento. Si separano così lunghi aghi sottilissimi, raggruppati in masse sferiche che bentosto occupano tutto il volume del solvente. Si filtra e si ripete la cristallizzazione nel modo suddetto per due volte. Il prodotto puro è in aghetti delicati bianchi, splendenti, che fondono a 173^0; è solubilissimo in tutti i comuni solventi, insolubile nell' etere e nell'acido cloridrico concentrato. Dal vapor d'acqua è parzialmente scomposto; perciò evaporandone la soluzione acquosa a b. m. si osserva nelle parti più fredde del recipiente la formazione di un deposito cristallino composto di aghetti leggerissimi del sale, derivanti dalla ricombinazione dei vapori della base trasportata dall'acqua con quelli di acido cloridrico. Una analoga scomposizione avviene anche a tem-

peratura ordinaria per opera dell'umidità dell'aria e si riconosce facilmente per mezzo dell'odore basico emesso dal sale.

Analisi:

I. Gr. 0,2404 di sostanza diedero gr. 0,5578 di CO_2 e gr. 0,1871 di H_2O.

II. Gr. 0,2116 di sostanza diedero gr. 0,4927 di CO_2 e gr. 0,1656 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_9H_{13}NHCl$
	I.	II.	
H	8,71	8,76	8,22
C	63,29	63,51	62,94

---

o-propilanilina.

Scomponendo a freddo il cloridrato ora descritto con potassa ed estraendo con etere l'olio separato, si ottiene una soluzione che essiccata con carbonato potassico abbandona la base, per eliminazione del solvente, allo stato puro. È un olio incoloro, mobile, molto rifrangente, di odore aromatico speciale, assai stabile; bolle a pressione ordinaria, intorno a 219°. Si scioglie con estrema facilità negli acidi anche più deboli.

Analisi:

I. Gr. 0, 1766 di base diedero gr. 0, 5184 di CO_2 e gr. 0,1587 di H_2O.

II. Gr. 0,1593 di sostanza diedero gr. 0,4680 di CO_2 e gr. 0,1416 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_9H_{13}N$
	I.	II.	
H	10,05	9,94	9,69
C	80,07	80,13	79,92

La base pura non ha alcuna azione sulla tintura di tornasole e

sulla soluzione di fenolftaleina. Trattandone una goccia con acido solforico concentrato e bicromato potassico dà una colorazione verde, che per piccolissima diluzione si converte in bleu puro; aumentando la diluzione il colore passa pel violaceo al rosso.

Una traccia di base sciolta in etere si colora debolmente in giallo per aggiunta di una soluzione di ipoclorito calcico. Separando lo strato etereo e dibattendolo con un egual volume di acido solforico al 50 per cento, si colora in rosso rubino assai persistente, mentre la parte acquosa sottostante assume una intensa colorazione bleu, che dopo qualche tempo e meglio ancora per diluzione con acqua, sparisce.

La soluzione acquosa satura del cloridrato, dà con cloruro di platino un precipitato cristallino giallo chiaro, solubilissimo nell'acqua; infatti per diluzione esso sparisce tosto.

Se si riscalda una goccia di base con altrettanto cloroformio ed una soluzione alcoolica di potassa, si svolge tosto l'intenso odore caratteristico degli isonitrili, che si avverte ancor più diluendo il liquido con acqua.

Picrato di o-propilanilina.

Abbiamo preparato anche questo sale trattando la base sciolta in benzolo colla quantità calcolata di acido picrico previamente disciolto nello stesso solvente.

Si ottiene così una massa cristallizzata in aghetti fondenti a 151°, di colore giallo chiaro.

Analisi:

Gr. 0, 2260 di sostanza diedero gr. 0, 4084 di CO_2 e gr. 0, 0947 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_9H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.
H	4,69	4,45
C	49,30	49,40

Azione dell'acido nitroso sulla base $C_9H_{13}N$.

Abbiamo esaminato l'azione dell'acido nitroso sulla base nel modo seguente: Ad una soluzione cloridrica della sostanza, energicamente raffreddata, abbiamo aggiunto a poco a poco una soluzione acquosa di nitrito sodico, agitando accuratamente, fino a che una goccia del liquido produceva l'inazzurrimento della carta alla salda d'amido jodurata. Il liquido così ottenuto fu diviso in diverse porzioni e trattato con soluzioni alcaline di resorcina e β-naftolo. Si ebbe immediatamente formazione di intense colorazioni rosso-scuro, comprovanti l'esistenza di un derivato diazoico nel prodotto ottenuto per l'azione dell'acido nitroso. L'acido acetico precipitò gli ossiazoderivati dalle loro soluzioni alcaline in forma di polvere microcristallina di color rosso sangue.

Azione dell'anidride acetica e del cloruro di benzoile sulla base $C_9H_{13}N$.

La base $C_9H_{13}N$ reagisee assai facilmente eoi cloruri e le anidridi degli acidi organici. Noi abbiamo studiato i prodotti della reazione con anidride acetica e col cloruro di benzoile, e qui li descriviamo.

o-propilacetanilide. Ad una quantità pesata di base si aggiunge in una sol volta dell'anidride acetica in lieve eccesso e si agita rapidamente. La reazione avviene dopo poehi istanti spontaneamente e con forte sviluppo di calore. La si completa quindi scaldando ancora per un'ora a b. m. Per raffreddamento, tutto il liquido si rapprende in massa solida incolora che si tratta con acqua allo scopo di distruggere l'anidride acetica che non ha reagito. Dopo qualche tempo si filtra e si fa cristallizzare il prodotto dall'alcool al cinquanta per cento. Da questo solvente il nuovo corpo si depone in splendidi aghi lunghissimi e incolori. Dopo due cristallizzazioni il prodotto è puro e fonde a 104-105°. Esso è alquanto solubile nell'acqua bollente, da cui si depone in forma oleosa o in forma di splendide foglietto incolore a seconda della

rapidità del raffreddamento e della concentrazione della soluzione bollente.

Analisi :

Gr. 0,2034 diedero cc. 13,2 di azoto riferiti a 0° e 760^{mm}.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_9H_{12}N \cdot CO \cdot CH_3$
N	8,2	7,9.

Questo derivato possiede tutte le proprietà caratteristiche delle anilidi. Dà con acido solforico e bicromato potassico una colorazione rosso-viola fugace [1] e trattato con sodio in soluzione benzoilica anidra scioglie il metallo dando il relativo composto sodico che per aggiunta di etere si precipita in forma di polvere cristallina incolora. Per accertarci ancor più della presenza di idrogeno sostituibile dai metalli abbiamo anche constatato qualitativamente la formazione del composto mercurico che si forma assai bene riscaldando una miscela di ossido mercurico recentemente precipitato e secco, col derivato acetilico, a 140° per mezz'ora. Dopo raffreddamento si estrae con poco alcool la massa solida e si filtra. Il filtrato per evaporazione del solvente abbandona un olio incoloro che non tarda a solidificarsi e che contiene il composto mercurico cercato. Infatti una piccola porzione della sostanza sospesa nell'acqua coll'aiuto di poco alcool non agisce affatto sulla carta di curcuma; aggiungendo una goccia di soluzione neutra di joduro potassico; il liquido assume tosto una energica reazione alcalina per l'idrato potassico formatosi nella scomposizione del composto mercurico [2].

-o-propilbenzanilide. Ottiensi in pochi istanti trattando la base sospesa in una soluzione di soda caustica al 10 %, con cloruro di benzoile. Cristallizza facilmente dall'alcool in prismi incolori fondenti a 119°.

Analisi :

Gr. 0, 1899 di sostanza diedero gr. 0, 5600 di CO_2 e gr. 0, 1247 di H_2O.

(1) Tafel, Beil. Ber. 25, 412.

(2) Gazz. chim., XXIV, II, 455.

100

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_9H_{12}N\,COC_6H_5$
H	7,34	7,16
C	80,44	80,28

Bologna. Istituto Chimico della R. Università. 18 luglio 1898.

Sui composti organo-mercurici derivati dalla dimetil-paratoluidina e dalla paratoluidina;

nota di L. PESCI.

(Giunta l' 11 luglio 1898).

Dagli studî fatti finora sopra le combinazioni mercuriali delle basi organiche, è risultato che quelle le quali provengono dall'azione dei sali mercurici sopra le amine aromatiche aventi l'amidogruppo nel nucleo benzenico e nessun altro sostituente nel nucleo stesso, contengono tutte mercurio situato a contatto del nucleo nella posizione *para* (mercurio aromatico) ([1]).

Era naturale che si tentasse la reazione con alcaloidi di quel genere ma aventi quella posizione occupata, allo scopo di verificare se anche in questi casi si formassero composti contenenti mercurio aromatico ed in caso positivo qual posizione occupasse questo metallo.

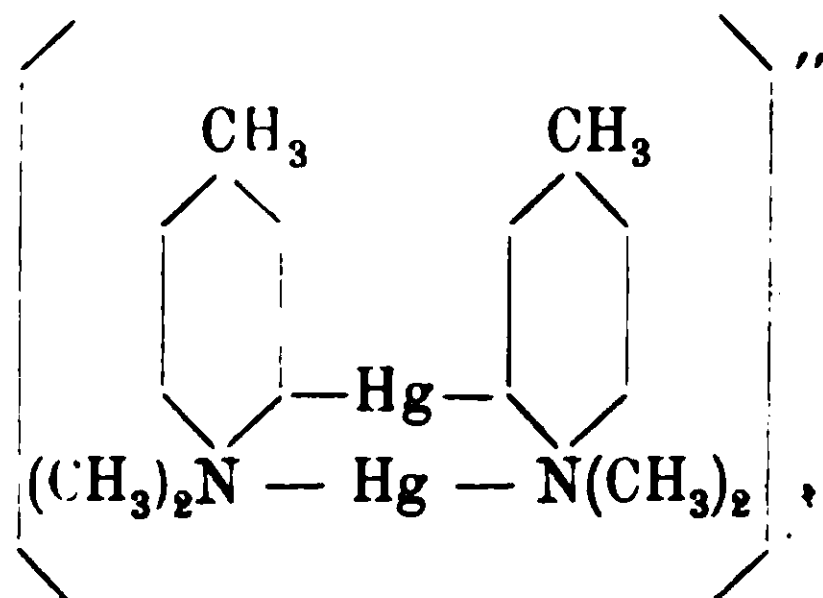
Le prime ricerche, istituite a questo intento, furono eseguite colla paratoluidine, ma non condussero a risultati concludenti perchè si constatò bensì che tra quell'alcaloide ed i sali mercurici si formano composti ben definiti contenenti anche mercurio aromatico, ma non fu possibile stabilire la posizione occupata da questo metallo nel nucleo.

A miglior risultato si arrivò operando con la dimetilparatoluidina, poichè si potè constatare con tutta sicurezza la posizione del mercurio aromatico nei prodotti ottenuti; posizione la quale è precisamente al posto 3 rispetto al metile, come era da prevedersi.

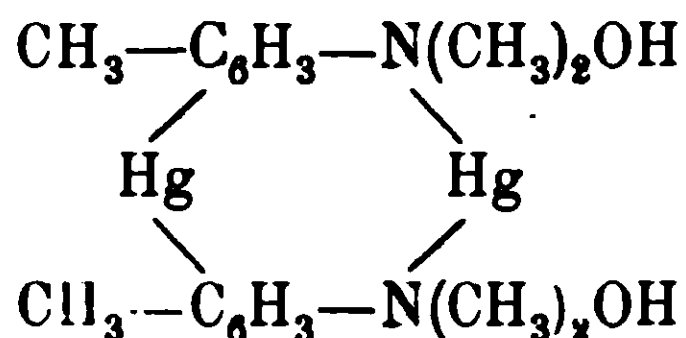
I.

Composti derivati dalla dimetilparatoluidina.

Nei prodottti complessi che si formano tra i sali mercurici e la dimetilparatoluidina si trova il gruppo, o radicale seguente:

([1]) Gazz. Chim. XXIII, 521, 529, 534, 544 XXIV, 449. Zeitsch. für anorg. Chem. XV, 208.

Esso funziona, al solito, come un atomo metallico bivalente ed io propongo di denominarlo: *3mercurioditoluilen4tetrametilmercuriodiammonio.*

L' *idrato* di questo ammonio

$$
\begin{array}{c}
CH_3—C_6H_3—N(CH_3)_2OH \\
Hg \qquad\qquad Hg \\
CH_3—C_6H_3—N(CH_3)_2OH
\end{array}
$$

fu preparato stemperando l' acetato corrispondente in una forte liscivia di potassa caustica e lasciando la massa in macerazione per 24 ore. Si ottenne una sostanza polverosa bianca che apparve al microscopio composta di aghi scoloriti. È pochissimo solubile nell' acqua fredda, alquanto solubile nell' acqua bollente, specialmente se addizionata di potassa caustica e se ne separa per raffreddamento in forma di gruppi di aghi. È solubilissima nell'alcool metilico. Si scioglie abbondantemente nel benzolo bollente e se ne separa per raffreddamento in forma di mammelloni microscopici, composti di aghi scoloriti. Esposta all' azione del calore rammollisce a 114° e fonde a 117°.

I. gr. 0,5406 di sostanza fornirono gr. 0,3583 di HgS.
II. gr. 0,4668 di sostanza fornirono gr. 0,3078 di HgS.

	Calcolato per $C_{18}H_{26}N_2O_2Hg_2$	Trovato I.	Trovato II.
Hg %	56,98	57,14	56,84

L' *acetato* si ottenne operando nel modo seguente: Si sciolse

nella minor possibile quantità di acqua una grammimolecola di acetato di mercurio, si diluì lo sciolto con un volume eguale di alcool comune, si filtrò, si aggiunse una grammimolecola di dimetilparatoluidina sciolta nell' alcool forte, e si agitò vivamente. La massa si riscaldò alquanto e si separarono poi abbondantemente degli aghi sottili, scoloriti, splendenti, che furono purificati mediante cristallizzazione dal benzolo bollente. Questo composto è insolubile nell' acqua, discretamente solubile nell' alcool etilico, molto solubile nell' alcool metilico. Fonde a 131°,5.

I. gr. 0,4734 d. sostanza fornirono gr. 0,2796 di HgS.
II. gr. 0,3959 di sostanza fornirono gr. 0,2325 di HgS.
III. gr. 0,3146 di sostanza fornirono gr. 0,3864 di CO_2 e gr. 0,1133 di H_2O.

Calcolato per $C_{22}H_{30}O_4N_2Hg_2$		Trovato		
		I.	II.	III.
C %	33,59	—	—	33,50
H „	3,82	—	—	4,00
Hg „	50,89	50,92	50,63	—

Azotato. Mescolando una soluzione alcoolica di una molecola dell' acetato sopradescritto con una equivalente soluzione parimenti alcoolica, di azotato di calcio, si ottenne un liquido limpido dal quale a poco a poco si separarono dogli aghi scoloriti, solubili nel benzolo e nell' alcool bollente, poco solubili in questo solvente alla temperatura ordinaria. Fondevano a 131°. All' analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,7482 di sostanza fornirono gr. 0.4362 di HgS.
II. gr. 0,6329 di sostanza fornirono gr. 0,3696 di HgS.

Calcolato per $C_{18}H_{24}N_4O_6Hg_2$		Trovato	
		I.	II.
Hg %	50,51	50,26	50,34

Cloruro. Fu preparato facendo reagire l' una sull' altra soluzioni alcooliche equivalenti dell' acetato e di cloruro di calcio. È in forma di aghi sottilissimi poco solubili nell' alcool, facilmente solubili nel benzolo, insolubili nell' acqua, fusibili a 159-159°,5.

I. gr. 0,2835 di sostanza fornirono gr. 0,1776 di HgS.
II. gr. 0,3164 di sostanza fornirono gr. 0,1993 di HgS.

Calcolato per $C_{18}H_{24}N_2Cl_2Hg_2$		Trovato	
		I.	II.
Hg %	54,13	54,00	54,30

Bromuro. Questo sale preparato facendo reagire le soluzioni alcooliche dell' acetato e di bromuro di potassio l' una sull' altra, è cristallizzato in aghi scoloriti, brillanti, solubilissimi nel benzolo bollente. Fonde a 149-150°.

I. gr. 0,5439 di sostanza fornirono gr. 0,3071 di HgS.
II. gr. 0,4641 di sostanza fornirono gr. 0,2610 di HgS.
III. gr. 0,4175 di sostanza fornirono gr. 0,1861 di AgBr.

Calcolato per $C_{18}H_{24}N_2Br_2Hg_2$		Trovato		
		I.	II.	III.
Hg %	48,31	48,67	48,48	—
Br „	19,32	—	—	19,14

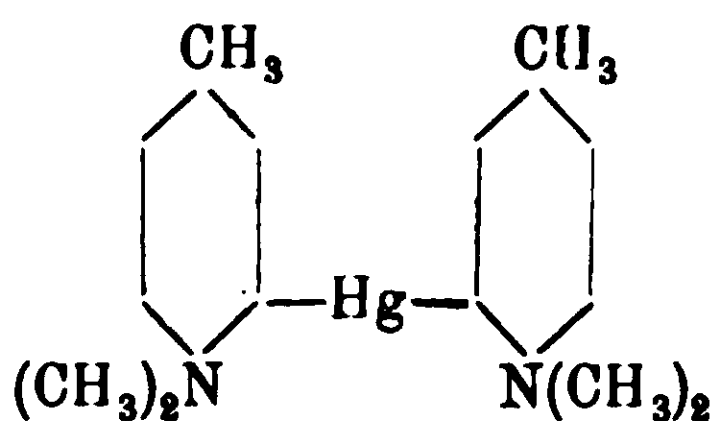
Ioduro. Fu preparato operando analogamente a quanto fu detto per il bromuro. È un prodotto leggermente colorato di giallo, cristallizzato in aghetti fusibili a 126°. È poco solubile nell'alcool freddo, facilmente solubile nel benzolo, insolubile noli' acqua.

I. gr. 0,2394 di sostanza fornirono gr. 0,1221 di AgI.
II. gr. 0,6432 di sostanza fornirono gr. 0,3306 di AgI.

Calcolato per $C_{18}H_{24}N_2I_2Hg_2$		Trovato	
		I.	II.
I %	27,49	27,56	27,78

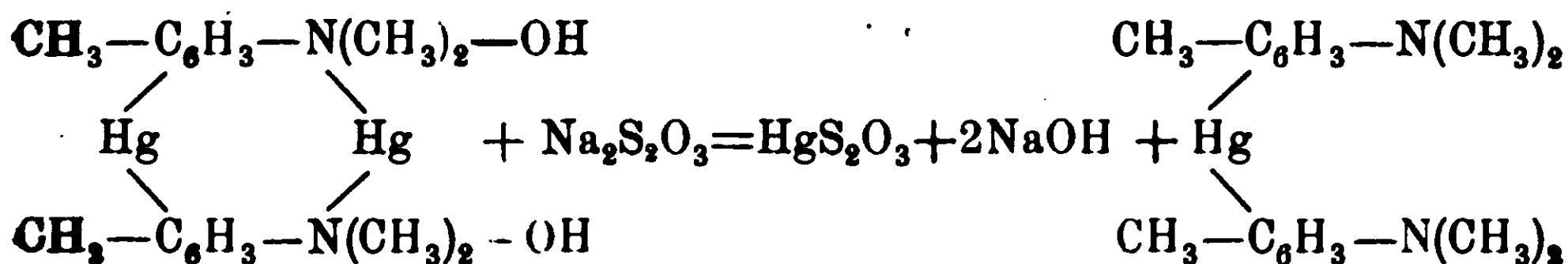
3-mercuriodimetilparatoluidina.

Stemperando l' idrato di *3-mercurioditoluilen4tetrametilmercuriodiammonio* nell' acqua ed aggiungendo un forte eccesso di iposolfito di sodio in soluzione acquosa concentrata, si ottenne dapprima un liquido limpido, il quale però non tardò ad intorbidare deponendo una sostanza pastosa biancastra che fu raccolta su filtro,

lavata con acqua e seccata sopra il gesso. Questa sostanza si sciolse in discreta quantità nell' alcool bollente e se ne separò per raffreddamento sotto forma di pagliette scolorite, trasparenti, brillanti, fusibili a 60°, molto solubili nel benzolo anche a freddo. Essa rappresenta la *3mercuriodimetilparatoluidina* la cui costituzione

sarà più avanti dimostrata.

Si forma dall' indicato idrato per azione dell'iposolfito di sodio in base al fatto già più volte, in altre occasioni esposto, e cioè che l' iposolfito di sodio reagendo con composti di questa natura, toglie ai medesimi soltanto il mercurio ammoniacale lasciando intatto quello situato a contatto dei nuclei benzenici (mercurio aromatico).

In questo caso la reazione si compie nel modo seguente:

$$\begin{array}{lcl}
CH_3-C_6H_3-N(CH_3)_2-OH & & CH_3-C_6H_3-N(CH_3)_2 \\
\quad / \qquad\qquad \backslash & & \quad / \\
Hg \qquad\qquad\quad Hg & + Na_2S_2O_3 = HgS_2O_3 + 2NaOH + & Hg \\
\quad \backslash \qquad\qquad / & & \quad \backslash \\
CH_3-C_6H_3-N(CH_3)_2-OH & & CH_3-C_6H_3-N(CH_3)_2
\end{array}$$

Cioè una molecola dell' idrato reagisce con una molecola di iposolfito di sodio e produco una molecola di 3mercuriodimetilparatoluidina, due molecole di idrossido di sodio ed una molecola di iposolfito di mercurio la quale combinandosi con una parte dell' eccedente iposolfito di sodio forma una sostanza solubile che resta sciolta nel liquido acquoso in seno al quale ha luogo la reazione.

La 3mercuriodimetilparatoluidina così preparata e cristallizzata dall' alcool, diede all' analisi i risultati seguenti:

I. gr. 0,5317 di sostanza fornirono gr. 0,2634 di HgS.

II. gr. 0,3648 di sostanza fornirono gr. 0,1802 di HgS.

Calcolato per $C_{18}H_{24}N_2Hg$		Trovato	
		I.	II.
Hg %	42,74	42,71	42,58

Se ne determinò il peso molecolare:

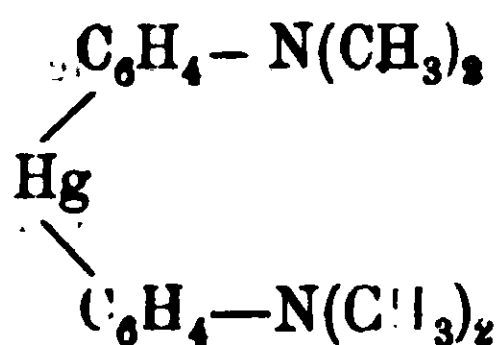
I. gr. 0,4815 di sostanza sciolti in gr. 15,195 di benzolo ne abbassarono il punto di congelamento di 0°,35 (K = 51).

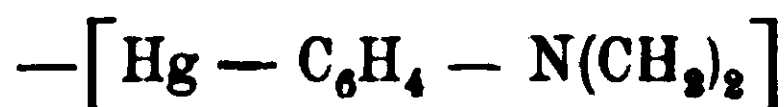
II. gr. 0,6359 di sostanza sciolti nella stessa quantità di benzolo ne abbassarono il punto di congelamento di 0°,46.

	Trovato		Calcolato
	I.	II.	
Peso molecolare	462	464	468

La 3-mercuriodimetilparatoluidina fu ottenuta anche trattando l'acetato di 3-mercurioditoluilen-4-tetrametilmercuriodiammonio con ammoniaca. Si stemperò l'acetato nell'acqua e si aggiunse un forte eccesso di ammoniaca. Si formò un liquido lattescente dal quale non tardò a depcrsi la 3-mercuriodimetilparatoluidina.

La 3-mercuriodimetilparatoluidina trattata in soluzione alcoolica con ioduro, bromuro, cloruro mercurico produce rispettivamente ioduro, bromuro e cloruro di 3-mercurioditoluilen 4-tetrametilmercuriodiammonio mentre in eguali condizioni Michaelis e Rabinerson (1) dalla mercuriodimetilanilina

$$Hg\begin{cases} C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ C_6H_4-N(CH_3)_2 \end{cases}$$

ottennero i sali aloidi del radicale positivo monoatomico

$$-\left[Hg-C_6H_4-N(CH_3)_2\right]$$

3-mercuriodimetilporatoluidina e ioduro mercurico. Si sciolse una molecola di ioduro mercurico nella quantità occorrente di alcool

(1) Ber. deutsch. chem. Ges XXIII, 2343.

bollente ed al liquido limpido si aggiunse la soluzione parimenti alcoolica e calda di una quantità equimolecolare di 3-mercuriodimetilparatoluidina. Si ebbe un leggero ingiallimento al quale fece seguito la separazione di aghetti brillanti, leggermente gialli, fusibili a 127°, solubili nel benzolo.

I. gr. 0,3282 di sostanza fornirono gr. 0,1673 di AgI.
II. gr. 0,5178 di sostanza fornirono gr. 0,2614 di AgI.

Calcolato per $C_{18}H_{24}N_2Hg_2I_4$	Trovato	
	I.	II.
I % 27,49	27,56	27,28

3-mercuriodimetilparatoluidina e bromuro mercurico. Facendo reagire soluzioni equimolecolari, alcooliche di bromuro mercurico e 3mercuriodimetilparatoluidina si ottenne un copioso precipitato composto di aghi molto solubili nel benzolo bollente, fusibili a 149-150°.

I. gr. 0,8265 di sostanza fornirono gr. 0,4664 di HgS.
II. gr. 0,4326 di sostanza fornirono gr. 0,2431 di HgS.

Calcolato per $C_{18}H_{24}N_2Hg_2Br_2$	Trovato	
	I.	II.
Hg. % 48,31	48,65	48,44

3-mercuriodimetilparatoluidina e cloruro mercurico. Operando analogamente a quanto fu detto per le reazioni precedentemente esposte si ottenne col sublimato corrosivo una poltiglia bianca composta di aghi microscopici fusibili a 159°, facilmente solubili nel benzolo.

I. gr. 0,6612 di sostanza diedero gr. 0,4166 di HgS.
II. gr. 0,4892 di sostanza diedero gr. 0,3066 di HgS.

Calcolato per $C_{18}H_{24}N_2Hg_2Cl_2$	Trovato	
	I.	II.
Hg % 54,13	54,32	54.03

Anche l'acetato mercurico si combina alla 3-mercuriodimetilparatoluidina.

Si preparò una soluzione alcoolica bollente concentrata di una molecola di 3-mercuriodimetilparatoluidina e vi si aggiunse rapidamente una molecola di acetato mercurico sottilmente polverizzato. Si filtrò e si abbandonò il liquido a sè. Non tardò a separarsi l'acetato di 3-mercurioditoluilen-4-tetrametilmercuriodiammonio, sotto forma di una sostanza cristallizzata in aghi setacei scoloriti, la quale fu fatta ricristallizzare dal benzolo bollente. Fondeva a 131°,5 ed all'analisi diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,2417 di sostanza diedero gr. 0,1598 di HgS.
II. gr. 0,3927 di sostanza diedero gr. 0,2312 di HgS.

	Calcolato per $C_{22}H_{30}O_4N_2Hg_2$	Trovato	
		I.	II.
Hg °/₀	50,89	50,76	50,75

Sintesi della 3-mercuriodimetilparatoluidina.

Riuscii ad operare la sintesi della 3-mercuriodimetilparatoluidina facendo reagire l'amalgama di sodio sulla *3-bromodimetilparatoluidina* che preparai dal corrispondente iodometilato trasformandolo, per opera dell'ossido d'argento umido, in idrossimetilato e scomponendo poi questo per mezzo del calore.

Siccome però questa bromodimetilparatoluidina non fu finora, per quanto mi sappia, da altri preparata, così ne farò brevemente la descrizione.

3-bromodimetilparatoluidina. È un liquido scolorito, mobile, molto rifrangente, di odore speciale non disaggradevole. Bolle a 237-238° (B = 744^{mm}). Ha per peso specifico 1,345 a + 10°. È insolubile nell'acqua, ma si scioglie facilmente nell'alcool, etere, cloroformio, solfuro di carbonio, benzolo.

All'analisi diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,5815 di sostanza fornirono gr. 0,5074 di AgBr.
II. gr. 0,4467 di sostanza fornirono gr. 0,3896 di AgBr.
III. gr. 0,5601 di sostanza fornirono gr. 1,0358 di CO_2 e gr. 0,2976 di H_2O.

Calcolato per $C_6H_3.CH_3.Br\,N(CH_3)_2$		Trovato I.	Trovato II.	Trovato III.
C %	50,47	—	—	50,44
H %	5,61	—	—	5,90
Br %	37,38	37,17	37,12	—

Il *cloridrato* di 3bromodimetilparatoluidina è in forma di lamine esagonali, scolorite, molto solubili nell' acqua.

Il *cloroplatinato* è in forma di aghi microscopici di colore giallastro:

Gr. 0,2952 di questa sostanza diedero gr. 0,0635 di Pt.

Calcolato per $(C_6H_3.CH_3.Br.N(CH_3)_2HCl)_2PtCl_4$		Trovato
Pt %	21,35	21,51

Iodometilato di 3bromodimetilparatoluidina. È in forma di cristalli scoloriti che hanno l' apparenza di romboedri. È poco solubile nell'acqua fredda, facilmente solubile nell' alcool.

Clorometilato. Evaporandone lentamente la soluzione acquosa si ottiene in forma di grosse tavole esagonali molto solubili nell'acqua. Reagendo coll' acido cloroplatinico questo clorometilato fornisce uu prodotto di color giallo-roseo alquanto solubile nell' acqua bollente, dalla quale si separa, per raffreddamento, in forma di microscopiche tavolette esagonali brillanti.

Gr. 0,4060 di questa sostanza fornirono gr. 0,0917 di Pt.

Calcolato per $(CH_3.Br.C_6H_3.N(CH_3)_3Cl)_2PtCl_4$		Trovato
Pt %	22,70	22,59

Idrossimetilato. Dall' iodometilato si preparò l' idrossido corrispondente stemperandolo nell' acqua e trattandolo con ossido d'argento. Si ottenne un liquido fortemente caustico il quale evaporato a blando calore abbandonò l' idrossido cristallizzato in forma di aghi scoloriti. Questo prodotto assorbe avidamente l' anidride carbonica dall' aria e scaldato, già a 100° comincia a decomporsi in alcool metilico e 3-bromodimetilparatoluidina.

La reazione tra la 3bromodimetilparatoluidina e l'amalgama di sodio fu condotta nel modo seguente: Si introdussero in un pallone munito di apparecchio a ricadere 20 grammi di 3-bromodimetilparatoluidina, addizionati di 2 gr. di etere acetico, e gr. 290 di amalgama di sodio contenente 1,5 $^0/_0$ di questo metallo e si scaldò per circa 48 ore alla temperatura di 120-125°. Si lasciò raffreddare, si riprese con benzolo, si filtrò, si evaporò e si scaldò per alquanto tempo il residuo sul bagnomaria. Si ottenne un prodotto fluido di color giallo bruno che abbandonato a sò si solidificò. Si spremette fra carta e si raccolse così una sostanza cristallizzata in pagliette trasparenti alquanto colorate di giallo, le quali però sciolte nell'alcool bollente, se ne separarono poi per raffreddamento perfettamente scolorite. Questo composto corrisponde perfettamente alla 3-mercuriodimetilparatoluidina già descritta. Diffatti oltre ad essere, come questa sostanza, cristallizzato in laminette scolorite trasparenti, fonde a 60°, si scioglie molto facilmente nel benzolo, si scioglie poco nell'alcool freddo, facilmente in quello bollente.

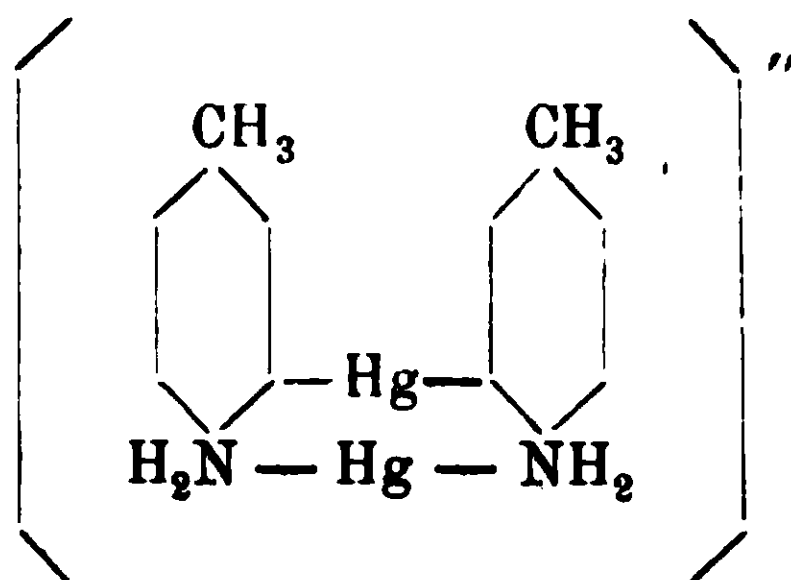
I. gr. 0,2410 di sostanza fornirono gr. 0,1188 di HgS.

II. gr. 0,4121 di sostanza fornirono gr. 0,2041 di HgS.

Calcolato per $C_{18}H_{24}N_2Hg$	Trovato	
	I.	II.
Hg $^0/_0$ 42,74	42,30	42,70

II.

Composti derivati dalla paratoluidina.

Il gruppo o radicale il quale fa parte dei composti che si formano tra la paratoluidina ed i sali mercurici è il seguente:

e si può denominare: *3-mercurioditoluilen-4-mercuriodiammonio.*

L'*idrato* di questo ammonio, ottenuto trattando il corrispondente acetato con idrossido di potassio, è cristallizzato in forma di laminette di colore leggermente paglierino, insolubili o quasi nei veicoli ordinarî. Esposto all' azione del calore incomincia a decomporsi a 120° e si altera progressivamente coli' innalzarsi della temperatura fino a 212-213°, alla quale temperatura entra in fusione. Possiede forte reazione alcalina.

I. gr. 0,3836 di sostanza fornirono gr. 0,3633 di CO_2 e gr. 0,1015 di H_2O.

II. gr. 0,2486 di sostanza fornirono gr. 0,1759 di HgS.

Calcolato per $C_{14}H_{18}N_2O_2Hg_2$		Trovato	
		I.	II.
C %	26,01	25,83	—
H „	2,94	2,94	—
Hg „	61,93	—	62,04

L'*acetato* si preparò sciogliendo 35 gr. di acetato mercurico nella quantità occorrente di alcol, al 50 %, ed aggiungendo a questo sciolto 10 gr. di paratoluidina sciolti in 200 gr. di alcol comune. Si ottenne un liquido limpido il quale lasciato a sè depositò un composto cristullizzato in forma di laminette, insolubili nell'acqua, solubili nel benzolo, nell' alcol, nell'etere, fusibili a 184°.

I. gr. 0,5564 di sostanza fornirono gr. 0,6029 di CO_2 e gr. 0,1627 di H_2O.

II. gr. 0,4069 di sostanza fornirono gr. 0,2591 di HgS.

Calcolato per $C_{18}H_{22}N_2O\,Hg_2$		Trovato	
		I.	II.
C %	29,59	29,55	—
H „	3,01	3,25	—
Hg „	54,80	—	54,89

Il *cloruro* si ottenne trattando una soluzione alcolica dell' acetato con soluzione parimenti alcolica di cloruro di calcio. È in forma di aghi prismatici scoloriti; insolubili nell'acqua, solubili discretamente nell'alcool. Fonde a 170°.

gr. 0,3341 di questa sostanza fornirono gr. 0,2275 di HgS.

Calcolato per $C_{14}H_{16}N_2Hg_2Cl_2$		Trovato
Hg %	58,62	58,70

O. Klein (1) mescolando le soluzioni alcoliche di sublimato corrosivo e paratoluidina ottenne de' bellissimi cristalli fusibili a 123-125° rispondenti per la composizione alla formola $HgCl_2 + 2C_7H_7NH_2$. Questo composto à senza dubbio una combinazione del cloruro sopradoscritto con cloridrato di paratoluidina, nel rapporto:

$$C_{14}H_{16}N_2Hg_2Cl_2 + 2C_7H_7NH_2 \cdot HCl$$

Combinazioni somiglianti ottenne lo stesso Autore operando con ioduro e con bromuro mercurico (2).

3-mercurioparatoluidina.

Trattando l'idrato di 3-mercurioditoluilen-4-mercuriodiammonio con iposolfito di sodio, si ottenne una sostanza polverosa bianca che si sciolse in piccola quantità nell' alcol bollente, separandosene poi per raffreddamento in forma di lamine rettangolari, fusibili a 156°. Questa sostanza si dimostrò insolubile negli altri veicoli ordinari.

I. gr. 0,3405 di sostanza diedero gr. 0,5062 di CO_2 e gr. 0,1239 di H_2O.

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. XI 743.

(2) Ber. deutsch. chem. Ges. XIII, 834.

II. gr. 0,4123 di sostanza fornirono gr. 0,2326 di HgS.

Calcolato per $C_{14}H_{16}N_2Hg$		Trovato I.	Trovato II.
C %	40,78	40,54	—
H „	3,88	4.04	—
Hg „	48,54	—	48,63

Questo prodotto non potè essere preparato sinteticamente dalla corrispondente 3-bromoparatoluidina. La sua costituzione è però dimostrata dalla sintesi della 3-mercuriodimetilparatoluidina. Non vi ha quindi dubbio sulla posizione occupata dal mercurio aromatico nei composti organo-mercuriei della paratoluidina.

Istituto di chimica farmaceutica della R. Università di Parma. Marzo 1898.

Ricerche sul cianuro di mercurio;

di L. PRUSSIA.

(estratto dalla tesi di laurea)

(Giunta l'11 luglio 1898).

Tra le notevoli proprietà del cianuro di mercurio havvi quella di combinarsi facilmente all'ossido ed a diversi sali dello stesso metallo e più specialmente a quelli aloidi.

Ho avuto occasione di occuparmi di tali combinazioni e riassumo brevemente i principali fatti che ho rilevati.

Cianuro di mercurio con cloruro mercurico.

Ne' trattati è indicato colla semplice sua formola un composto ottenuto da Poggiale e Weeren [1] tra il sublimato corrosivo ed il cianuro di mercurio avente la composizione $HgCy_2 \cdot HgCl_2$.

Non essendomi riuscito possibile raccogliere notizie un po' det-

[1] J. 1854. 376.

tagliate intorno a questo prodotto, l'ho preparato procedendo nel modo seguente:

Ho sciolto in piccolissimo volume di acqua scaldata a 40-50° quantità equimolecolari di sublimato corrosivo e cianuro di mercurio. Il liquido lasciato a se abbandonò degli ottaedri e prismi microscopici aventi forme apparentemente dimetriche, solubilissimi nell'acqua, discretamente solubili nell'alcool bollente, i quali all'analisi diedero i risultati seguenti:

I. Gr. 0,4163 di sostanza fornirono gr. 0,3684 di Hg S.
II. Gr. 0,3475 di sostanza fornirono gr. 0,3079 di Hg S.

	Calcolato per $HgCl_2 \cdot HgCy_2$	Trovato	
		I.	II.
Hg %	76,48	76,29	76,38

Cianuro mercurico con bromuro mercurico.

Trattando con alcool bollente l'intima miscela di quantità equimolecolari di bromuro e di cianuro di mercurio, e abbandonando la soluzione a lenta evaporazione si separano dei prismi trasparenti, scoloriti, pochissimo solubili nell'acqua anche bollente, inalterabili all'aria.

All'analisi si ottenne il risultato seguente:

I. Gr. 0,6569 di sostanza furono stemperati nell'acqua e trattati con idrogeno solforato. Dal liquido si scacciò l'eccesso di acido solfidrico mediante una corrente d'idrogeno. Vi si aggiunse carbonato di calcio preparato per precipitazione, e si fece passare nuovamente una corrente d'idrogeno nella massa scaldata a b. m., protraendo l'operazione fino a che la carta di Schoenbein non accusò più svolgimento di acido prussico. Si filtrò e nel filtrato si precipitò il bromo sotto forma di bromuro d'argento e se ne ricavarono gr. 0,4234.

La materia rimasta sul filtro si trattò con acido cloridrico per sciogliere il carbonato di calcio rimasto e separarlo dal solfuro di mercurio, il quale opportunamente trattato pesava gr. 4946.

II. Gr. 0,7034 di sostanza fornirono gr. 0,0968 di CO_2 e gr. 0,0185 di H_2O.

Questi risultati corrispondono abbastanza bene per la formola $HgCy_2 \cdot HgBr_2$.

	Calcolato	Trovato	
		I.	II.
Hg %	65,36	64,93	—
Br „	26,14	27,43	—
C „	3,92	—	3,75
H „	—	—	0,28

Cianuro mercurico con nitrato mercurico.

Macinando con poca acqua una grammimolecola di cianuro di mercurio insieme ad una grammimolecola di nitrato di mercurio si ottiene una polvere bianca, cristallina, molto solubile nell' acqua, dalla quale si separa per lenta evaporazione in forma di laminette rombiche. Questo composto è facilmente alterabile per opera del calore: difatti la sua soluzione acquosa scaldata svolge anidride carbonica e depone mercurio metallico. Coll'alcool etilico apparentemente si scompone. Nell' alcool metilico si scioglie con facilità alla temperatura ordinaria formando un liquido limpido, che scaldato alla temperatura dell'ebollizione rimane inalterato. La soluzione acquosa trattata coll' idrossido di potassio o col carbonato di sodio si decompone.

Il prodotto, seccato sopra l'acido solforico, diede all'analisi i risultati seguenti:

I. Gr. 0,2340 di sostanza fornirono gr. 0,1885 di Hg S.
II. Gr. 0,2768 di sostanza fornirono gr. 0,2225 di Hg S.

	Calcolato per $HgCy_2 \cdot Hg(NO_3)_2$	Trovato	
		I.	II.
Hg %	69.44	69,44	69,30

Cianuro mercurico con acetato mercurico.

Triturando insieme a piccola quantità di acqua una grammimolecola di cianuro di mercurio con una grammimolecola di acetato mercurio si ebbe un liquido limpido, che dopo poco tempo abbandonò bei prismi scoloriti, trasparenti, voluminosi, molto solubili nell'acqua, solubili pure nell'alcool etilico.

La soluzione acquosa di questo composto trattata con soda caustica produce un precipitato cristallino di ossicianuro di mercurio. Seccato sopra l'acido solforico, all'analisi diede:

I. Gr. 0,3497 di sostanza fornirono gr. 0,2842 di Hg S.
II. Gr. 0,3004 di sostanza fornirono gr. 0,2448 di Hg S.

	Calcolato per $HgCy_2 \cdot Hg(C_2H_3O_2)_2$	Trovato I.	Trovato II.
Hg %	70,18	70.06	70,25

Il cianuro di mercurio nei suoi comportamenti chimico fisici non presenta i caratteri comuni ai sali metallici e difatti esso non è scomposto per opera degli idrati alcalini, come lo sono tutti i sali di mercurio, fatto questo che induce ragionevolmente a credere che nelle soluzioni di cianuro di mercurio non si trovi il jone Hg. A questo proposito avendo riscontrato che non si trovano indizii di ricerche fatte allo scopo di constatare se questo composto sia o no un elettrolito, ne determinai la conducibilità elettrica ed il comportamento crioscopico.

Riguardo alla conducibilità elettrica ho fatto le misure nell'istituto di fisica diretto dal prof. Cardani collo stesso apparecchio che gli era servito per altre misure dello stesso genere e fondato sui fenomeni termici che si svolgono nei circuiti di scarica dei condensatori [1]; ho operato anche nelle identiche condizioni speri-

[1] Sopra un nuovo metodo per le misure della conducibilità elettrica degli elettroliti. Elettricista, 1898, N. 3, pag. 49

mentali: per cio la soluzione di cianuro di mercurio al 5 $^0/_0$ fu posta in un tubo di vetro con elettrodi formati da dischetti di platino ed inserita col termometro calorimetro nel circuito della batteria, nel quale si trovava anche uno spinterometro. Le esperienze dimostrarono che nello spinterometro la scintilla mancava affatto quando la distanza dei dischetti di platino posti nella soluzione era sufficientemente grande; perchè la scarica avvenisse occorreva che i dischetti medesimi fossero posti ad una distanza minore di 1 mm., ed in questo caso anche attraverso la soluzione si formava una scintilla, indicando che nella soluzione la scarica aveva la forma disruptiva.

Queste esperienze mettono fuor di dubbio che la soluzione di cianuro di mercurio non presenta conducibilità analoga a quella che presentano le altre soluzioni elettrolitiche, e che può perciò riguardarsi come priva di conducibilità elettrolitica.

Riguardo al comportamento crioscopico trovai un' unica notizia del Raoult ([1]) riguardante l'abbassamento termometrico di $0^0,069$ per una soluzione all' 1 $^0/_0$, dal quale si dedurrebbe una depressione molecolare di 17,5, quindi assai prossima alla teorica 19.

Questo risultato, quantunque concordante col concetto sopra espresso, non mi parve sufficiente, tanto più che parecchie delle determinazioni fatte in quell'epoca non sono molto esatte. Perciò procedetti a nuove determinazioni impiegando come solvente l'acqua, ed ottenni i risultati seguenti:

PM calcolato = 252 (K = 19)

Concentrazione	Abbass. del punto di cong.	Pm.
1,264	0,10	240
1,924	0,145	252
2,142	0,17	239

Questi fatti sono sufficientemente concludenti ed autorizzano ad affermare che il cianuro mercurico non è un elettrolito.

([1]) Ann. de chm. et de phis., (6) 2, 84.

Tossicologia del cianuro di mercurio.

Intorno alla tossicologia del cianuro di mercurio sono state fatte numerose ricerche e proposti molti processi. Non passerò in rassegna tutti questi processi, rileverò solo alcuni fatti inesatti esposti da parecchi chimici intorno al comportamento di questo cianuro in certe reazioni. Tutti sono d'accordo nell'ammettere che esso non può svolgere acido prussico per opera degli acidi deboli, come gli acidi organici, tutti ammettono che non è decomposto dagli alcali caustici; alcuni affermano però che colla potassa caustica, il solfato ferroso ferrico e un acido diluito esso può produrre ferrocianuro ferrico o bleu di Prussia e che può dare anche la reazione di Carey-Lea, cioè la formazione degli isopurpurati. Questi fatti son veri soltanto quando gli alcali caustici impiegati contengono sali aloidi, caso frequentissimo per la potassa e soda caustica anche se qualificate come purissime. Diffatti sperimentando cogli alcali caustici preparati ex metallo io ebbi risultati negativi. La ragione dell'errore accennato sta in ciò, che i sali aloidi alcalini agiscono sul cianuro di mercurio decomponendolo e producendo sali aloidi di mercurio e cianuri alcalini. Sono questi cianuri che danno luogo alle reazioni e non il cianuro di mercurio.

Questo comportamento del cianuro di mercurio di fronte ai sali aloidi alcalini ci induce a credere che la tossicità di esso sia dovuta al fatto che incontra nell'organismo dei cloruri alcalini.

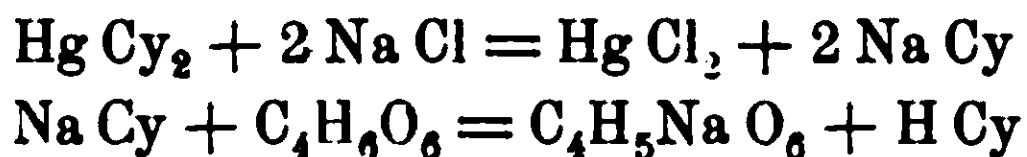
Plugge aveva già osservato che il cianuro di mercurio trattato con sai marino e con acido ossalico svolge acido idrocianico e propose di trar profitto di questa reazione per la ricerca tossicologica del cianuro di mercurio stesso.

D. Vitali però giustamente osserva che nella reazione di Plugge lo sviluppo dell'acido cianidrico è troppo lento, e per isolarlo in totalità bisogna protrarre la distillazione fin quasi a secchezza, oppure condurla con ebollizione vivace, lo che può essere di pregiudizio ad ulteriori ricerche che eventualmente si debbano praticare sulle sostanze soggette ad esame.

Ho istituito alcune indagini allo scopo di verificare quantitativamente la reazione di Plugge, sostituendo all'acido ossalico l'acido

tartarico come quello che meglio si addatta nei casi di ricerca generale delle sostanze tossiche, ed anche perchè fra queste figura appunto eziandio l'acido ossalico.

La reazione si presume secondo le equazioni seguenti:

$$Hg\,Cy_2 + 2\,Na\,Cl = Hg\,Cl_2 + 2\,Na\,Cy$$
$$Na\,Cy + C_4H_6O_6 = C_4H_5Na\,O_6 + H\,Cy$$

I risultati corrisposero alle previsioni, solamente l'operazione dovette essere protratta oltremodo a lungo, applicando una temperatura relativamente molto elevata. Mi servii di un apparecchio composto di un pallone munito di un tappo a tre fori, portante: 1° un tubo a squadra prolungantesi fin quasi al fondo del recipiente e comunemente con una sorgente di anidride carbonica; 2° un imbuto a chiave; 3° un apparecchio a ricadere comunicante al suo estremo con una serie di tre bottiglie di lavamento contenenti una soluzione leggermente ammoniacale di nitrato d'argento. Condussi l'operazione nel modo seguente: Introdussi nel pallone il cianuro di mercurio pesato, vi aggiunsi una soluzione mediocremente concentrata di cloruro di sodio, disposi l'apperecchio nel modo descritto, e quando tutto fu allestito versai per mezzo dell'imbuto a chiave un eccesso di acido tartarico in soluzione acquosa e scaldai la massa a fuoco diretto, mantenendo l'apparecchio a ricadere abbastanza raffreddato, in modo da ricondensare la maggior parte dell'acqua vaporizzata. A metà circa dell'operazione avviai la corrente di anidride carbonica. Nelle prime esperienze, che furono di scandaglio, mi feci appunto un'idea della durata dell'operazione, aprendo di quando in quando la chiavetta dell'imbuto, e presentando una piccola striscia di carta di Schoenbein. E di questo reattivo mi valsi anche nelle ricerche definitive, che condussi però in modo da avere la minor perdita possibile di acido cianidrico. Compiuta l'operazione raccoglievo il contenuto delle tre bottiglie a nitrato d'argento, lo inacidivo debolmente con acido nitrico e riunivo sopra un filtro il cianuro d'argento prodottosi, che riducevo poscia ad argento metallico mediante calcinazione. Ecco ora i risultati numerici ottenuti:

I. Per gr. 0,4875 di $Hg\,Cy_2$ si ebbero gr. 0,4078 di Ag metallico, corrispondenti a gr. 0,0982 di Cy.

II. Per gr. 0,5376 di $HgCy_2$ si ebbero gr. 0,4533 di Ag metallico, corrispondenti a gr. 0,1091 di Cy.

	Calcolato	Trovato	
		I.	II.
Cy $^0/_0$	20,64	20,14	20,29

Questi risultati sono abbastanza soddisfacenti, quantunque trattandosi di ricerche molto delicate, quali le tossicologiche, si possa pretendere un'approssimazione maggiore tra le quantità trovate a quelle calcolate.

Stabilito però il fatto della reazione veniva naturale il supposto che il cianuro di mercurio potesse dare una reazione analoga a quella descritta, ma più spedita della medesima, sostituendo al cloruro di sodio il bromuro ed il ioduro. E ciò perchè, come è noto, il mercurio ha per gli alogeni un' affinità che va crescendo dal cloro al bromo, dal bromo all'iodo.

I fatti corrisposero alle previsioni. Decomponendo diffatti il cianuro di mercurio col bromuro di potassio o di sodio, e meglio ancora adoperando l'ioduro alcalino, col concorso s'intende dell'acido tartarico, si ebbe molto rapidamente la decomposizione totale del cianuro stesso; ed operando con quantità di cianuro di mercurio di circa gr. 0,5 e conducendo l'operazione come fu detto sopra, la durata dell' operazione stessa non fu mai maggiore di un' ora circa, mentre col cloruro di sodio si richiedeva per altrettanto cianuro di mercurio uno spazio di tempo circa doppio.

Operando col bromuro di potassio ebbi i risultati seguenti:

I. Per gr. 0,5170 di $HgCy_2$ si ottennero gr. 0,4401 di Ag metallico, corrispondenti a gr. 0,1060 di Cy.

II. Per gr. 0,5024 di $HgCy_2$ si ottennero gr. 0,4272 di Ag metallico corrispondenti a gr. 0,1028 di Cy.

	Calcolato	Trovato	
		I.	II.
Cy $^0/_0$	20,64	20,50	20,46

Operando coll'ioduro di potassio ottenni i risultati seguenti:

I. Per gr. 0,5372 di $HgCy_2$ si ebbero gr. 0, 4562 di Ag metallico corrispondenti a gr. 0,1098 di Cy.

II. Per gr. 0,5066 di $HgCy_2$ si ebbero gr. 0, 4283 di Ag metallico, corrispondenti a gr. 0,1031 di Cy.

	Calcolato	Trovato	
		I.	II.
Cy %	20,64	20,44	20,35

Come adunque si vede la differenza tra le quantità calcolate e quelle trovate è molte più sensibile nelle determinazioni fatte col cloruro di sodio, che nelle altre. Inoltre si ha il vantaggio che impiegando l'ioduro od il bromuro di potassio l'operazione è molto più spedita, come già ho detto.

La perdita in cianogeno è molto verosimilmente dovuta ad una parziale scomposizione dell'acido cianidrico, ma non credo che si possa immaginare un processo che dia un errore più piccolo. Si comprende che quanto più dura l'operazione, tanto maggiore sarà la proporzione di acido cianidrico scomposto e quindi si interpreta la ragione perchè coi cloruri si abbia una maggior perdita. D'altra parte poi questo errore non è molto sensibile per le operazioni fatte con ioduro e bromuro potassico quando noi ci riferiamo al corpo che si vuole quantitativamente determinare. Diffatti se si calcola il cianuro di mercurio corrispondente all'argento trovato nell'esperimento che ha dato maggior errore, cioè nel II del ioduro di potassio, si rinviene che la quantità di quel cianuro è eguale a gr. 0,4997 invece di gr. 0,5066, con un errore di gr. 0,0069 cioè con una perdita dell'1, 36 %, quantità veramente insignificante, avuto riguardo all'accennata parziale scomposizione dell'acido cianidrico, che rappresenta un termine pel quale si deve passare.

Io credo che queste reazioni possano molto utilmente venire applicate nelle perizie chimico-legali senza intralciare per nulla l'andamento generale delle ricerche, quando al perito venga proposto un quesito generale e non limitato.

Non è frequente il caso in cui il perito-chimico esegue delle determinazioni quantitative, ma dato che si dovesse praticare questa determinazione per il cianuro di mercurio in materie animali

in corso di putrefazione, si avrebbe il grave inconveniente dello svolgersi, durante l'operazione descritta, di idrogeno solforato, che produrrebbe nella soluzione di nitrato d'argento del solfuro di questo metallo. Tale inconveniente si potrebbe riparare facilmente disponendo prima degli apparecchi a nitrato d' argento un tubo ad U contenente pomice imbevuta di una soluzione di tartaro emetico, inacidita lievemente con acido tartarico, immerso in un bagno maria scaldato a circa 60°.

Istituto di chimica farmaceutica della R. Università di Parma. Luglio 1898.

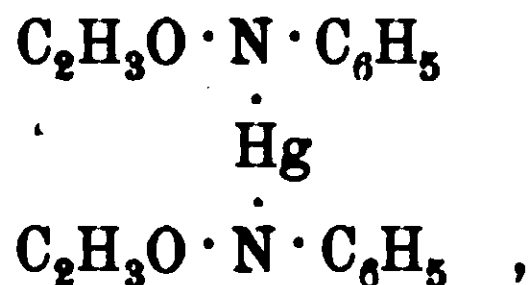
Sulla mercurio-metacetina e sulla mercurio-α acetonaftalide;

di L. PRUSSIA.

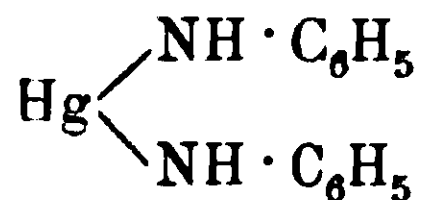
(*Giunta l'11 luglio 1898*).

Dalle ricerche finora fatte sui composti mercurio-alcaloidici è risultato che l' ossido giallo di mercurio può reagire con amine aromatiche aventi l'amido-gruppo nel nucleo, ma non si formano prodotti contenenti il mercurio aromatico, sibbene prodotti contenenti soltanto quello ammoniacale, cioè il mercurio legato all'azoto.

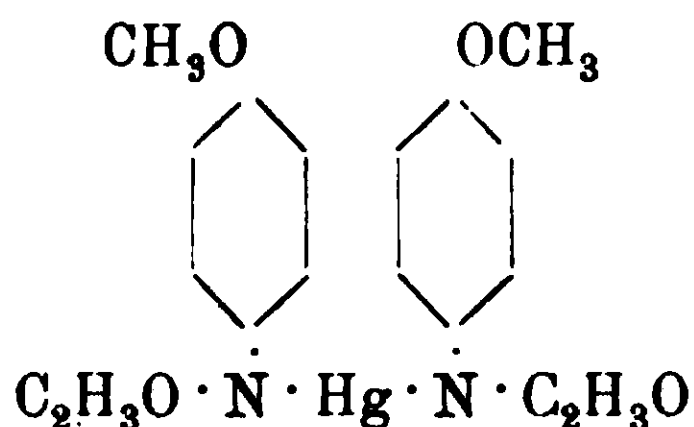
Composti di tal genere sono la mercurio-acetanilide di Oppenheim e Pfaff [1]:

$$\begin{array}{c} C_2H_3O \cdot N \cdot C_6H_5 \\ \dot{Hg} \\ C_2H_3O \cdot \dot{N} \cdot C_6H_5 \end{array} ,$$

e la mercurio-anilina di L. Pesci [2]:

(1) Ber., VII, 624.
(2) Gazz. chim., XXVII, 567.

$$Hg\begin{matrix} \diagup NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Era di un certo interesse il tentare la preparazione di qualche altro esempio di composti di tal fatta. Mi diedi perciò ad esperimentare colla metacetina e colla α acetonaftalide, ma non mi riuscì di provocare la reazione direttamente tra gli alcaloidi e l' ossido giallo di mercurio.

Raggiunsi l'intento seguendo il procedimento immaginato da A. Piccinini ([1]) per produrre per via umida la mercurio-acetanilide ed ottenni così la mercurio-metacetina

$$\begin{matrix} CH_3O & & OCH_3 \\ C_6H_4 & & C_6H_4 \\ C_2H_3O \cdot \dot{N} \cdot & Hg & \cdot \dot{N} \cdot C_2H_3O \end{matrix}$$

e la mercurio-αacetonaftalide

I.

Mercurio-metacetina.

Grammi 12 di metacetina furono sciolti in circa 400 gr. di acqua bollente insieme ad 11 gr. di sublimato corrosivo. A questa soluzione si aggiunsero gr. 35 di carbonato di sodio cristallizzato sciolti in piccola quantità di acqua pure bollente. Si filtrò con rapidità la massa e si abbandonò a lento raffreddamento raccogliendo

([1]) Gazz. chim., XXIV, 453.

il prodotto che cristallizzava quando il liquido era ancora molto caldo. Questo prodotto è costituito esclusivamente da mercurio-metacetina, mentre la sostanza cristallina che si raccoglie a raffreddamento completo contiene insieme alla mercurio-metacetina una certa quantità di metacetina, forse combinata, che non si può separare del tutto col mezzo dei solventi.

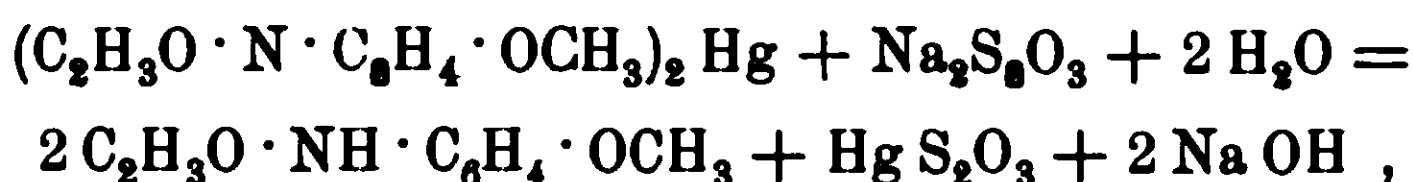
La mercurio-metacetina è una sostanza scolorita, cristallizzata in forma di aghi sottili riuniti a ciuffi, fusibili a 191-191°,5. I solventi ordinarî la scompongono quali alla temperatura ambiente, come il cloroformio, e quali a caldo, come gli alcool etilico e metilico, l'acqua ed il benzolo. Però essa si scioglie senza decomposizione in questi veicoli quando essi contengano una quantità più o meno ragguardevole di metacetina. Così per esempio l'alcool che contiene il 20 % di metacetina non altera neanche all'ebollizione la mercurio-metacetina, ma da una soluzione di tal fatta, sufficentemente concentrata, cristallizza un prodotto che contiene molto metacetina, il quale fonde ad una temperatura molto bassa, inferiore ai 100°.

Questo fatto autorizza a credere che la metacetina e la mercurio-metacetina siano combinate, poichè questo punto di fusione è di molto inferiore a quelli delle due sostanze prese separatamente. Gr. 0,2516 di sostanza diedero gr. 0,1107 di Hg S.

	Calcolato per $C_2H_3O \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ / Hg / $C_2H_3O \cdot N \cdot C_6N_4 \cdot OCH_3$	Trovato
Hg %	37,88	37,93

La costituzione della mercurio-metacetina fu dimostrata dal ano comportamento di fronte all'iposolfito di sodio, all'ioduro di potassio, al bromuro d'ammonio, i reattivi analizzatori dei composti mercurio-ammonici (¹).

Coll'iposolfito di sodio si ebbe la reazione seguente:

$$(C_2H_3O \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_2 Hg + Na_2S_2O_3 + 2\,H_2O =$$
$$2\,C_2H_3O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 + Hg\,S_2O_3 + 2\,Na\,OH \;,$$

(¹) Gazz. chim., XIX, 509; XX, 485; XXI, 294; XXII, 557; XXIV, 453.

cioè da una molecola di mercurio-metacetina si produsse una molecola di iposolfito di mercurio, il quale essendo l'iposolfito di sodio in eccesso rimase, sotto forma d'iposolfito di mercurio e sodio, in soluzione nel liquido in seno al quale si operò la reazione; si produssero inoltre due molecole di metacetina e due molecole di idrato di sodio.

I. Gr. 0,2094 di sostanza stemperati nella soluzione di iposolfito di sodio al 25 %, addizionati di una piccola quantità di sciolto alcoolico di fenolftaleina, produssero una massa fortemente alcalina, la quale fu neutralizzata mediante cc. 1,55 di acido ossalico $\frac{1}{2}$ N.

II. Gr. 0,1644 di mercurio-metacetina nelle stesse condizioni, richiesero cc. 1,24 del medesimo acido.

La quantità di soda caustica prodottasi in questi due esperimenti corrispose sufficientemente al calcolo che si desume dalla suesposta equazione.

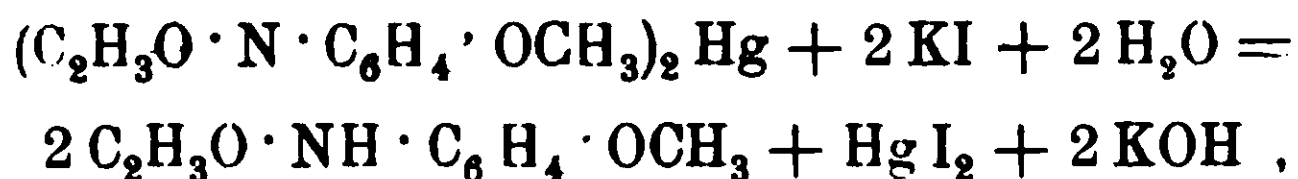
Calcolato		Trovato	
per conto parti di mercurio-metacetina		I.	II.
NaOH	15,15	14,80	15,09

In questa reazione si rende libera, come fu detto, la metacetina. Se ne ebbe prova nel fatto che operando la reazione stessa alquanto in grande, cioè a dire con proporzione di mercurio-metacetina piuttosto ragguardevole, si potè raccogliere un prodotto, che fatto cristallizzare dall'alcool, si presentò in forma di laminette splendenti, fusibili a 127° come la metacetina, e rispondenti alla sua composizione, come risulta dall'analisi seguente:

Gr. 0,2450 di sostanza fornirono gr. 0,5873 di CO_2 e gr. 0, 1500 di H_2O.

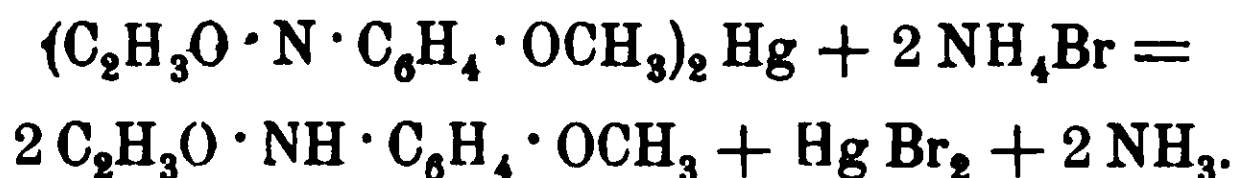
	Calcolato per $C_9H_{11}NO_2$	Trovato
C %	65,45	65,38
H »	6,67	6,80

Coll'ioduro di potassio si ebbe la seguente reazione:

$$(C_2H_3O \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_2 Hg + 2\,KI + 2\,H_2O =$$
$$2\,C_2H_3O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 + HgI_2 + 2\,KOH\ ,$$

cioè tra una molecola di mercurio-metacetina e due molecole di ioduro di potassio si forma una molecola di ioduro mercurico (il quale si combina coll'ioduro di potassio che sempre si adopera in eccesso, per formare un'ioduro doppio solubile nell'acqua), due molecole di metacetina e due molecole di idrossido di potassio.

Gr. 0,1593 di sostanza trattata con soluzione concentrata di ioduro di potassio purissimo, addizionata di un poco di tintura alcoolica di fenolftaleina diedero una massa fortemente alcalina, la quale richiese per essere neutralizzata cc. 1,21 di acido ossalico $\frac{1}{2}$ N. La quantità di idrossido di potassio risultò quindi pari a 21,27 % di sostanza, il calcolato essondo 21,21.

Tra il bromuro d'ammonio e la mercurio-metacetina si ebbe la reazione seguente:

$$(C_2H_3O \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_2 Hg + 2\,NH_4Br =$$
$$2\,C_2H_3O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 + HgBr_2 + 2\,NH_3.$$

La prova sperimentale per questo saggio fu condotta col metodo già altre volte descritto [1], mettendo cioè la mercurio-metacetina insieme ad uno sciolto concentrato di bromuro d'ammonio sotto una campana in presenza di un volume determinato di acido ossalico $\frac{1}{2}$ N.

I. Gr. 0,2304 di sostanza svolsero tanta ammoniaca da neutralizzare cc. 1,65 di acido ossalico $\frac{1}{2}$ N.

II. Gr. 0,3553 di sostanza svolsero tanta ammoniaca da neutralizzare cc. 2,79 dello stesso acido.

Le quantità di ammoniaca prodotte nei due esperimenti fu rispettivamente di 6,09 e 6,67 % di mercurio-metacetina, il calcolato, secondo l'esposta equazione, essendo 6,44,

---

[1] Gazz. chim., XIX, 519; XX, 488.

II.

Mercurio - α acetonaftalide.

In un litro di acqua bollente si sciolsero 5 gr. di α acetonaftalide e 4 gr. di sublimato corrosivo e, mantenendo la massa in ebollizione, si aggiunsero gr. 30 di carbonato di sodio cristallizzato sciolti in 100 cc. di acqua e si filtrò rapidamente. Il liquido filtrato, prontamente raffreddato, abbandonò una sostanza cristallizzata in lamine di forma apparentemente rombica visibili al microscopio. Questa sostanza però contiene della α acetonaftalide meccanicamente mescolata, la quale può essere asportata soltanto mediante trattamento con alcool bollente contenente il 0,5 % di α-acetonaftalide.

L'alcool puro non può essere impiegato a questo scopo perchè decompone il prodotto. La mercurio - α acetonaftalide rammolisce a 199° e fonde a 202°. Si scioglie nell'acqua bollente.

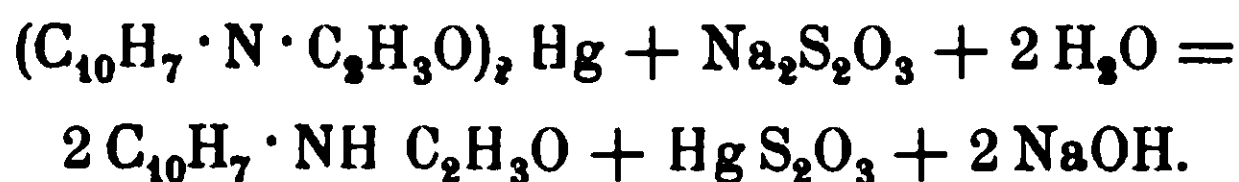
L' alcool puro la decompone anche a freddo; è insolubile nell' etere.

I. Gr. 0,2572 di sostanza fornirono gr. 0,1034 di HgS.
II. Gr. 0,2938 di sostanza diedero gr. 0,1180 di HgS.

	Calcolato per $C_{24}H_{20}N_2HgO_2$	Trovato	
		I.	II.
Hg %	35,21	34,66	34,62

I reattivi analizzatori dei composti mercuriammonici si comportano colla mercurio - α acetonaftalide nel modo preveduto.

Coll'iposolfito di sodio si ebbe la reazione seguente:

$$(C_{10}H_7 \cdot N \cdot C_2H_3O)_2 Hg + Na_2S_2O_3 + 2 H_2O =$$
$$2 C_{10}H_7 \cdot NH\ C_2H_3O + Hg S_2O_3 + 2 NaOH.$$

Gr. 0,1470 di sostanza stemperati in uno sciolto di iposolfito di sodio, addizionati di qualche goccia di soluzione alcoolica di fenolftaleina produssero un liquido alcalino, il quale richiese

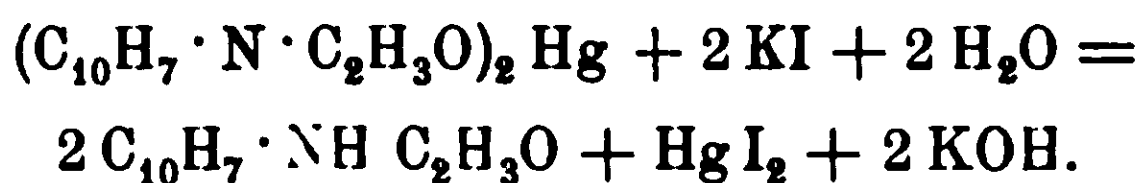
per essere neutralizzato cc. 1,03 di acido ossalico $\frac{1}{2}$ N. La proporzione di soda caustica prodottasi corrispose quindi a 14,01 % di sostanza, il calcolato essendo 14,08.

In questa reazione si separò α acetonaftalide ben cristallizzata, la quale fu riconosciuta al suo punto di fusione, 158°,5. A meglio però confermare la natura del prodotto così separatosi, se ne preparò una certa quantità e confermatone il punto di fusione, se ne fece l'analisi.

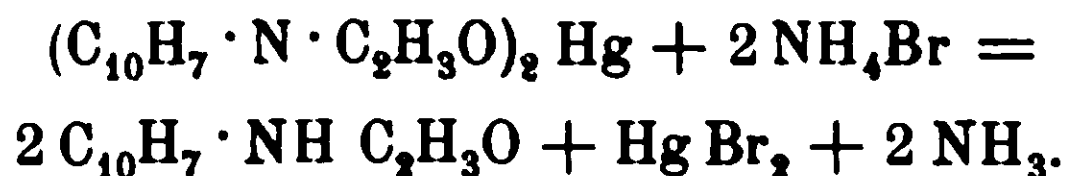
Gr. 0,2470 di sostanza fornirono gr. 0,7054 di CO_2 e gr. 0,1372 di H_2O.

	Calcolato per $C_{12}H_{11}NO$	Trovato
C %	77,84	77,88
H „	5,95	6,17

La reazione coll'ioduro di potassio avvenne secondo l'equazione che segue:

$$(C_{10}H_7 \cdot N \cdot C_2H_3O)_2 Hg + 2 KI + 2 H_2O =$$
$$2 C_{10}H_7 \cdot NH\ C_2H_3O + Hg I_2 + 2 KOH.$$

Gr. 0,1705 di sostanza trattati con eccesso di ioduro di potassio diedero un liquido alcalino, il quale fu neutralizzato da cc. 1,20 di acido ossalico $\frac{1}{2}$ N. L'idrossido di potassio formatosi corrispose dunque a 19,71 % di sostanza, quantità eguale alla calcolata.

La reazione col bromuro d'ammonio si svolse nel modo seguente:

$$(C_{10}H_7 \cdot N \cdot C_2H_3O)_2 Hg + 2 NH_4Br =$$
$$2 C_{10}H_7 \cdot NH\ C_2H_3O + Hg Br_2 + 2 NH_3.$$

I. Gr. 0,2918 di mercurio-α acetonaftalide furono trattati con bromuro d'ammonio, operando come fu detto per la mercurio-

metacetina. L'ammoniaca che se ne svolse neutralizzò cc. 1,94 di acido ossalico $\frac{1}{2}$ N.

II. Gr. 0,2750 di sostanza nell'istesse condizioni produssero tanta ammoniaca da neutralizzare cc. 2,06 dell'acido ossalico.

Le quantità di ammoniaca così ottenute corrisposero abbastanza bene alle indicazioni dell'esposta equazione, infatti si ebbe per cento di sostanza:

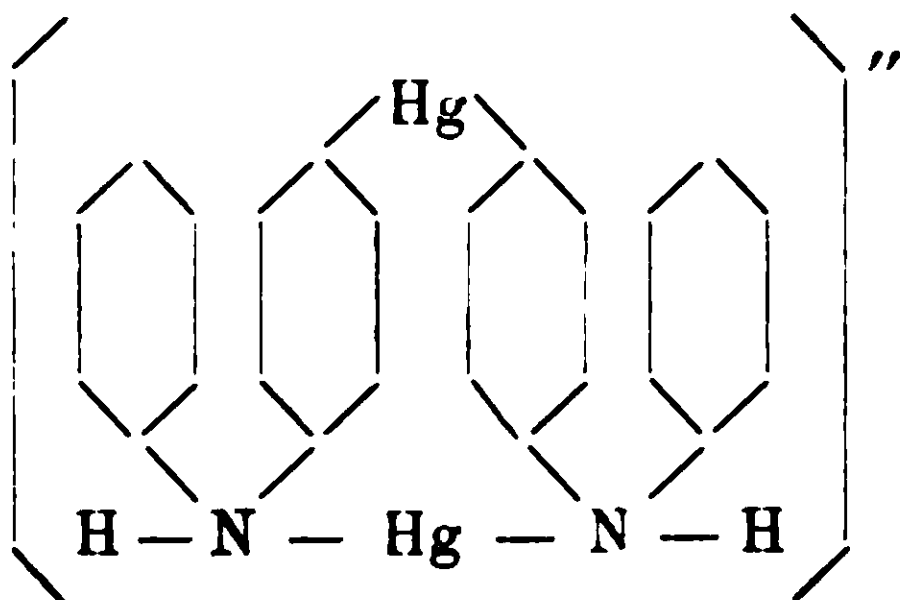
	Calcolato	Trovato	
		I.	II.
NH_3	5,99	5,65	6,36

Tanto dalla metacetina quanto della α acetonaftalide tenterò di ottenere composti contenenti anche mercurio aromatico.

Istituto di chimica farmaceutica della R. Università di Parma. Luglio 1898.

Composti organo-mercurici dalla difenilamina; nota di L. PRUSSIA.

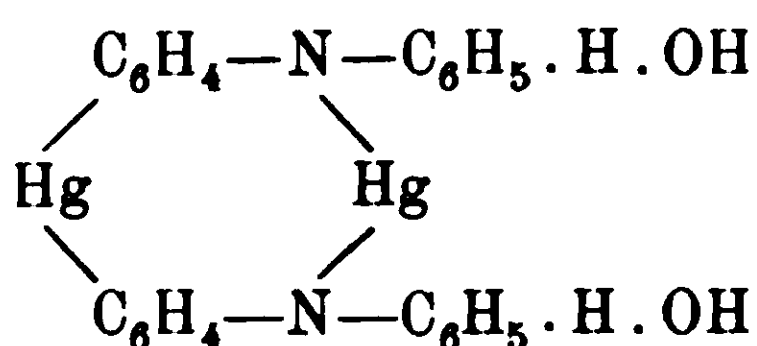
(Giunta l' 11 luglio 1898).

La difenilamina reagisce coi sali mercurici e fornisce dei prodotti contenenti questo metallo sotto le due forme di mercurio ammoniacale e mercurio aromatico. La reazione ha luogo tra due molecole dell' alcaloide e due molecole del sale mercurico. I composti che si formano contengono il radicale seguente:

il quale funziona come un atomo metallico biatomico.

Come si vede dei quattro nuclei benzenici due soli sono fra loro collegati per mezzo del mercurio aromatico; gli altri non prendono parte alla reazione, e non mi fu possibile fin' ora ottenere altre sostanze anche quando si produsse la reazione in presenza di un eccesso di sale mercurico.

Non mi fu dato di stabilire sperimentalmente la posizione occupata dal mercurio aromatico, ma in base ai fatti conosciuti [1] mi ritengo autorizzato ad ammettere che esso si trovi in posizione para. Perciò denomino questo radicale complesso: *paramercuriodifenilendifenilmercuriodiammonio.*

L' *idrato* di questo ammonio

$$\begin{array}{ccc} & C_6H_4-N-C_6H_5.H.OH & \\ \diagup & & \diagdown \\ Hg & & Hg \\ \diagdown & & \diagup \\ & C_6H_4-N-C_6H_5.H.OH & \end{array}$$

fu preparato trattando l' acetato corrispondente con una liscivia forte di potassa caustica e lasciando la massa in macerazione per 24 ore. Si ottenne così una sostanza bianca granulare, amorfa, la quale si mostrò pressochè insolubile in tutti i solventi ordinarî sia a freddo che a caldo, comunicò però reazione alcalina marcata all' acqua ed all' alcool e specialmente a questo secondo veicolo. Esposta all' azione del calore si scompose, senza fondere, al dissopra di 200°.

Questa sostanza cedeva al benzolo tiepido una piccola quantità di difenilamina. Prima di analizzarla quindi si depurò lavandola con quel solvente.

Gr. 0,2644 di sostanza diedero gr. 0,1585 di HgS.

	Calcolato per $C_{24}H_{22}N_2O_2Hg_2$	Trovato
Hg %	51,95	51,68

Acetato. Si sciolsero in 130 cc. di alcool di 50 cent. 34 gr. di acetato mercurico inacidendo leggermente con acido acetico, e si versò questo sciolto in altro preparato con 150 gr. di alcool forte

(1) Zeits. für anorg. chem. XV, 208.

e 17 gr. di difenilamina. La massa assunse una leggera colorazione gialla o manifestò una sensibile elevazione di temperatura. Dopo breve tempo si separò una sostanza bianca, abbondante, che al microscopio apparve in forma di mamelloni composti di laminette. Questo prodotto purificato per cristallizzazione dall' alcool bollente si ottiene in forma di laminette lanceolate, splendenti, scolorite, insolubili nell'acqua, alquanto solubili nell' alcool etilico, nell' alcool metilico e nel benzolo bollenti. Fonde a 178°.

I. gr. 0,3076 di sostanza diedero gr. 0,1676 di HgS.

II. gr. 0,3746 di sostanza diedero gr. 0,5415 di CO_2 e gr. 0,1164 di H_2O.

Calcolato per $C_{28}H_{26}N_2O_4Hg_2$		Trovato	
		I.	II.
C %	39,34	—	39,42
H „	3,04	—	3,45
Hg „	46,84	46,97	—

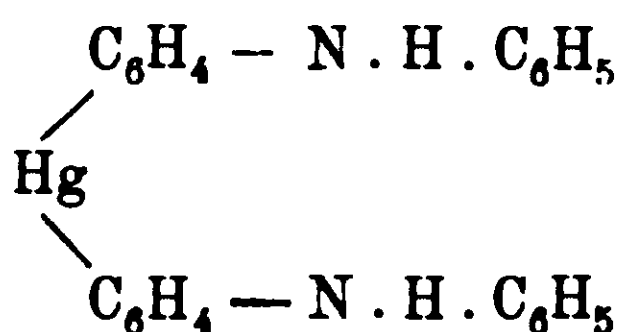
Cloruro. Per preparare questo sale stemperai 4 gr. dell'acetato in 65 gr. di alcool e aggiunsi una soluzione di gr. 0,52 di cloruro di calcio puro, anidro, in 20 gr. di alcool e mantenni la massa frequentemente agitata per alcune ore. Ottenni un prodotto bianco che al microscopio apparve costituito da mamelloni scoloriti. Esso si mostrò pochissimo solubile negli alcool metilico ed etilico e nel cloroformio bollenti; ancor meno solubile nel benzolo e nell'etere pure bollenti; insolubile nell' acqua. Esposto all' azione del calore rammollì a 232° e si scompose senza fondere al dissopra di 240°.

I. gr. 0,3925 di sostanza diedero gr. 0,2266 di HgS.

II. gr. 0,2712 di sostanza diedero gr. 0,0996 di AgCl.

Calcolato per $C_{24}H_{20}N_2Cl_2Hg_2$		Trovato	
		I.	II.
Hg %	49,57	49,79	—
Cl „	8,80	—	9,07

P-mercuriodifenilamina :

$$Hg \begin{cases} C_6H_4 - N \,.\, H \,.\, C_6H_5 \\ C_6H_4 - N \,.\, H \,.\, C_6H_5 \end{cases}$$

Facendo reagire una soluzione concentrata e calda di iposolfito di sodio coll'idrato di p-mercuriodifenilendifenilmercuriodiammonio si ottenne una sostanza polverosa, bianca, che fu raccolta su filtro, lavata e seccata sul gesso. Essa si mostrò pochissimo solubile negli alcool metilico ed etilico bollenti, un po' meglio si sciolse nel benzolo pure bollente e se ne separò in pagliuzze splendenti, riunite a ciuffi, leggermente colorate di roseo. Si sciolse bene nel cloroformio e dalla soluzione si potè precipitare ben cristallizzata mediante aggiunta di ligroino. Fondeva a 182°,5.

Gr. 0,2468 di sostanza diedero gr. 0,1070 di HgS.

Calcolato per $C_{24}H_{20}N_2Hg$		Trovato
Hg %	37,31	37,37

Ho in corso altre ricerche sulla difenilamina, sulle quali spero di poter riferire quanto prima.

Istituto di chimica farmaceutica della R. Università di Parma. Luglio 1898.

Combinazioni organo-mercuriche della metildifenilamina; nota di G. GARBARINI.

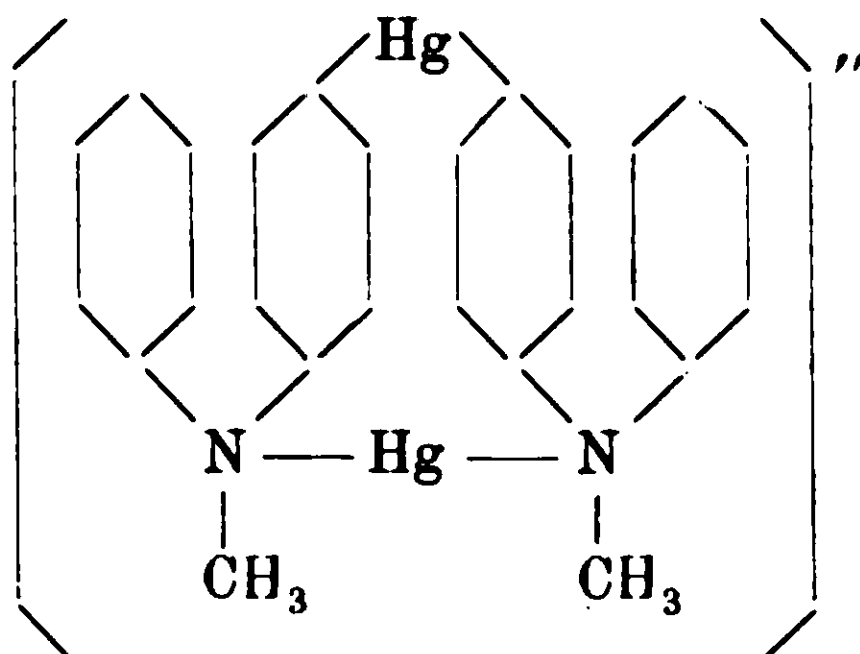
(Giunta l' 11 luglio 1898).

Le ricerche di L. Prussia [1] hanno dimostrato che la difenilamina reagendo coi sali mercurici produce composti contenenti per una doppia molecola di alcaloide un atomo soltanto di mercurio aromatico oltre il solito mercurio ammoniacale.

(1) Gazz. chim. XXVIII, p. II, p. 129.

La metildifenilamina si comporta in modo somigliante, com'era da prevedersi.

Esporrò qui brevemente il risultato di alcune ricerche fatte con quest' amina.

Nei composti prodotti tra i sali mercurici e la metildifenilamina trovasi il radicale positivo biatomico

che si può denominare paramercuriodifenilendifenildimetilmercuriodiammonio.

L' *idrato* di quest' ammonio fu ottenuto dai corrispondente acetato, trattando questo stemperato nell'acqua coll'idrato di potassio e lasciando la massa in digestione per 24 ore. È in forma di massa polverosa, bianca, amorfa, insolubile nei solventi ordinari.

L' *acetato* si preparò aggiungendo ad una soluzione alcoolica di una grammimolecola di metildifenilamina, una soluzione di una grammimolecola di acetato di mercurio in alcool al 50 $^0/_0$ addizionato di una piccola quantità di acido acetico.

Il prodotto si separò in forma di una massa cristallina di color gialliccio, e fu purificato facendolo cristallizzare dall' alcool bollente, dal quale si ottenne in forma di aghi scoloriti fusibili a 128^0.

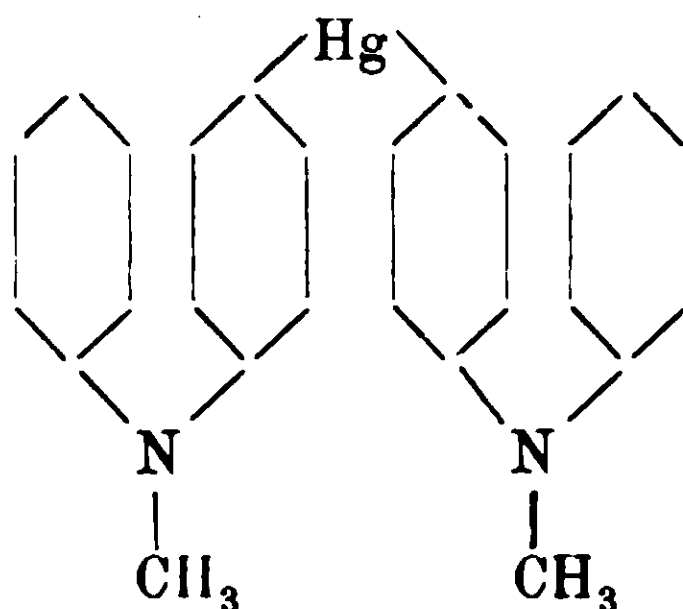
È insolubile nell' acqua, nel benzolo, poco solubile nell' alcool metilico e nell' alcool etilico.

Quest' ultimo solvente lo accoglie in quantità discreta alla temperatura dell' ebollizione.

All' analisi si ebbero i risultati seguenti:

I. gr. 0,4755 di sostanza fornirono gr. 0,2510 di HgS.
II. gr. 0,6418 di sostanza fornirono gr. 0,3401 di HgS.
III. gr. 0,7778 di sostanza fornirono gr. 0,4107 di HgS

Calcolato per $C_{36}H_{30}N_2O_4Hg_2$	Trovato I.	Trovato II.	Trovato III.
Hg °/₀ 45,35	45,51	45,67	45,37

P-mercuriometildifenilamina :

L' idrossido di paramercuriodifenilendifenildimetilmercuriodiammonio, stemperato nell' acqua e trattato con uno sciolto di iposolfito di sodio al 25 °/₀, fornì a tutta prima un liquido limpido, il quale non tardò però ad intorbidarsi, depositando una polvere bianca composta di granelli microscopici.

Questo prodotto, raccolto, lavato con acqua e seccato sul gesso, fu trattato con benzolo bollente, nel quale si sciolse con facilità. La soluzione benzolica raffreddata e diluita con un doppio volume di ligroino, abbandonò la paramercuriometildifenilamina sotto forma di laminette lanceolate scolorite, alquanto solubili nell' alcool bollente, fusibili a 138°-139°.

Gr. 0,4266 di sostanza fornirono gr. 0,1783 di HgS.

Calcolato per $C_{26}H_{24}N_2Hg$	Trovato
Hg °/₀ 35,46	35,76

Non ho potuto ottenere composti contenenti maggior copia di mercurio aromatico, come speravo.

Mi occupo tuttora di quest' argomento

Istituto di chimica farmaceutica della R. Università di Parma. Luglio 1898.

Esperienze relative alle acque potabili che hanno percorso tubi di piombo;

III nota di U. ANTONY.

(Giunta il 4 agosto 1898).

Facendo seguito alle esperienze iniziate sull'azione che le acque potabili possono esercitare sui tubi di piombo cho servono alla loro distribuzione, riporto qui i risultati ottenuti sperimentando con acque contenenti solfato magnesiaco, carbonato magnesiaco acido, cloruro calcico, carbonato sodico acido, in presenza, o meno, di cloruri o solfati alcalini e in condizioni varie di aereazione. Le condizioni di esperienza sono le stesse già esposte nella I nota (1) su questo soggetto, lo stesso il metodo tenuto pel dosamento delle diverse quantità di piombo disciolte nelle varie condizioni.

Le quantità dei sali disciolte sono:

pel solfato magnesiaco: gr. 0,38 di $MgSO^4$ per $^0/_{00}$, corrispondenti a gradi $9^0,5$ (tedeschi) di durezza permanente: *Esperienze: serie D*;

pel carbonato magnesio acido: gr. 0,195 di $Mg(HCO^3)^2$ corrispondente a gradi 4 di durezza transitoria: *Esperienze: serie E*;

pel cloruro calcico: gr. 0,046 di $CaCl^2$ per $^0/_{00}$ corrispondente al limite massimo pel cloro: *Esperienze: serie F.*

pel carbonato sodico acido: gr. 5,4 per $^0/_{00}$ di $NaHCO^3$ corrispondente alla quantità contenuta nell'acqua di Vicby (Hôpital) una delle più alcaline note: *Esperienze: serie G.*

Nel quadro che segue ho riunito ai resultati di queste nuove esperienze anche quelli delle altre serie già pubblicati nelle due note precedenti; e cioè: Serie A: acqua distillata — Serie B: acqua con carbonato calcico acido (corrispondente a 4^0 durezza transitoria) — Serie C: acqua con solfato calcico (gr. 0,232 di $CaSo^4$ $^0/_{00}$, corrispondente a $9^0,5$ di durezza permanente).

La quantità di piombo disciolta è calcolata per 100 litri di acqua.

(1) Antony e Bonelli, Gazz. Chim., 1896, I.

Serie	Disaereata			Aereata			Continuatamente aereata			Continuamente aereata e con CO^2		
	1 — sola	2 — con cloruri	3 — con solfati	4 — sola	5 — con cloruri	6 — con solfati	7 — sola	8 — con cloruri	9 — con solfati	10 — sola	11 — con cloruri	12 — con solfati
A	8,19	1,36	3,41	12,98	2,75	6,83	8,19	0.68	2,05	4,09	4,09	1,84
B	2,45	2,05	2,18	3,14	3,41	3,32	2,63	2,35	2,05	5,70	3,40	3,16
C	6,83	5,46	4,78	6,83	6,57	5,87	3,41	3,55	3,69	1,35	1,50	1,77
D	3,28	0,99	1,32	1,65	1,71	1,71	1,58	1,25	0,46	0,72	1,12	0,99
E	1,77	1,70	1.36	1,70	1,16	1,68	0,75	0,54	0,51	0,75	1,29	0,89
F	1,80	1,70	1,40	1,60	0,90	0,80	1,15	0,61	1,02	0,88	0,68	0,68
G	1,23	1,34	0,95	0,34	0,47	1,16	1,16	0,95	1,45	0,88	0,68	0,81
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Per quello che ha riguardo alle nuove esperienze si può rilevare, dunque, che col solfato magnesiaco (Serie D) è ben piccola la quantità di piombo che passa in soluzione e, nelle varie condizioni, inferiore di assai a quella che si trovò sperimentando con quantità corrispondente di solfato calcico. Anche pel solfato magnesiaco la condizione più favorevole al passaggio del piombo in soluzione si è, che l'acqua sia disaereata, e non contenga cloruri o solfati alcalini; la presenza dei quali è più l'afflusso di aria e di anidride carbonica abbassa notevolmente la percentuale del piombo disciolto. Con acqua continuamente aereata (Serie D, 7, 8, 9) l'attacco del piombo è più forte ed ebbi depositi bianchi cristallini contenenti solo piombo e magnesia, costituiti cioè da piombito magnesiaco, corrispondente al piombito calcico trovato nelle esperienze 7, 8, 9 della Serie C.

E analogamente a quanto trovammo pel solfato calcico la formazione di questo piombito magnesiaco è diminuita dall' affluire della anidride carbonica, talchè nelle esp. 10, 11, 12 di questa stessa Serie D non si ha più, o quasi, formazione del piombito.

Per quanto ha riguardo al carbonato magnesiaco acido (Serie E), anche per esso si ha piccola quantità di piombo disciolto, e anche qui meno che in presenza di carbonato calcico (Serie B). Questo fatto, costante pei due generi salini: solfato e carbonato acido, deve ripetersi, probabilmente, dalla minore metallicità del magnesio in confronto del calcio, talchè può facilmente e in maggior quantità si forma il piombito calcico.

Col cloruro calcico (Serie F) si hanno piccolissime quantità di piombo in soluzione, da un minimo di 0,61 ad un massimo di 1,80 per 100 litri.

Questo resultato corrisponde a quanto già potemmo rilevare dalle esperienze della Serie A, e cioè che i cloruri diminuiscono notevolmente la formazione di composti solubili di piombo: mentre acqua distillata da sola nelle varie condizioni di aereazione, può disciogliere piombo da un minimo di 4,09 ad un massimo di 12,98 (esp. 10 e 4), e acqua con solfato sodico da un minimo di 1,84, ad un massimo di 6,83; acqua contenente invece cloruro sodico può disciogliere solo piccole quantità di piombo, comprese fra un minimo di 0,68 ed un massimo di 4,09.

Pel carbonato sodico acido (Serie G) si rileva che pur piccola è

la quantità di piombo che passa in soluzione e poca influenza vi esercitano la presenza o meno, di solfati o cloruri alcalini, e le diverse condizioni di aereazione.

Si può rilevare ancora che ove esso solo sia presente, più d'ogni altro dei sali presi in considerazione impedisce la formazione di composti solubili del piombo. Vediamo infatti che la minima quantità di piombo disciolta dalle varie acque disaereate (esper. 1ª di tutte le serie) l'abbiamo appunto per quella contenente carbonato sodico acido: 1,23. Lo stesso avviene per acque precedentemente aereate (esper. 2ª di tutte le serie) in cui ci si presenta il minimo di 0,34 appunto nella esperienza 2ª della serie G. E il carbonato sodico acido del pari impedisce l'attacco del piombo, mancando in tutta questa serie G i depositi riscontrati in alcune esperienze delle altre serie.

Riassumendo pare si possa concludere che le comuni acque potabili trasporteranno sempre seco del piombo in soluzioni, tanto più quanto esse saranno più scarse di materiali salini, e in tal caso anche in quantità relativamente ragguardevoli. Acque calcari e gessose, cioè a forte durezza permanente, in più forte proporzione che acque solamente calcari, cioè a forte durezza transitoria; in minor proporzione ne trasporteranno acque alcaline. Certo è che se per la natura delle acque, essendo esse fortemente incrostanti, potranno abbandonare nel loro percorso quantità forti di sali calcari, l'impiego di tubi in piombo potrà farsi senza alcun pericolo; quando si tratti invece di acque leggere, l'impiego di tali tubi potrà non sempre riuscire innocuo; in quantochè formandosi principalmente del piombito calcico o magnesiaco esso sebben cristallino e compatto non potrà costituire una valida protezione poichè essendo leggermente sì, ma pur sempre solubile, andrà lentamente sciogliendosi, lasciando nuovamente scoperto il piombo e nella condizione più opportuna per risentire ancora l'azione dell'acqua.

In questo studio mi son limitato a sperimentare sui materiali più comuni e costanti delle acque potabili; certo, altri generi, altre specie saline, agiranno in modo diverso, ma per quello che ha riguardo allo scopo di questo studio, tali ricerche avrebbero, relati-

vamente, poca importanza. Nòn riuscirà, forse, privo d'interesse lo studiare come si comportino acque potabili naturali diverse in condizioni analoghe a quelle da me realizzate fin qui, non fosse altro per giudicare dell'attendibilità delle conclusioni dianze esposte. Sto raccogliendo i materiali necessarî e se i resultati che avrò presenteranno una qualche importanza ne farò soggetto di nuova pubblicazione.

Dal Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Pisa.

Azione dell'anidride solforosa sul solfato di rutenio;

nota di U. ANTONY e A. LUCCHESI.

(*Giunta il 4 agosto 1898*).

In uno studio che stiamo facendo quale contributo alla Chimica del rutenio, abbiamo avuto occasione di fare agire anidride solforosa sopra una soluzione di solfato di rutenio $Ru(SO^4)^2$ e abbiamo riconosciuta la formazione di un prodotto che per le sue propri tà dobbiamo considerare come ditionato rutenoso RuS^2O^6. Esso infatti, come in generale tutti i ditionati, è solubilissimo in acqua e dalla sua soluzione precipitabile a mezzo di alcole forte, dando essi un composto bianco-giallastro, polverulento che può anche disciogliersi negli acidi senza alterazione. Sottoposto il prodotto, separato a mezzo di alcaie dalla sua soluzione acquosa. all'azione del calore in una corrente di azoto o di anidride carbonica, già alla temperatura di 80^0 comincia a perdere anidride solforosa e maggiormente ne perde a temperature di poco superiori. Scaldato fortemente in atmosfera di azoto perde dapprima anidride solforosa, poi anidride solforica lasciando un residuo di ossido. Sottoposto all'azione ossidante del permanganato potassico in soluzione e a caldo, lentissimamente si ossida a solfato e acido solforico; all'ebollizione la ossidazione è più energica e si ha anche parziale formazione di acido perrutenico facilmente riconoscibile all'odore caratteristico. Similmente si ossida a solfato e acido solforico per azione ripetuta di cloro, di bromo, di acqua regia, di acido cloroidrico e clorato potassico, o anche di acido nitrico, col quale ultimo si ha rapida ossidazione scaldando a 140^0 in canna chiusa.

Trattando con cloruro baritico la sua soluzione acquosa precipita inalterato il dionato rutenoso e questa precipitazione è pure determinata da altri sali come avviene per soluzioni colloidali. Trattando con cloruro baritico la soluzione fortemente acidulata con acido cloroidrico non si ha precipitazione alcuna, ciò che dimostra non contenere questo prodotto il residuo alogenico SO^4.

Dalla sua soluzione acquosa, per evaporazione a temperatura ordinaria su di un mezzo essiccante, può aversi cristallizzato il ditionato rutenoso sotto forma di una massa fibroso-raggiata di colore giallo-scuro, costituita da cristallini otticamente negativi, dei quali, per la loro piccolezza, non si potè determinare il sistema.

Il composto, accuratamente purificato per successive soluzioni in acqua e precipitazioni con alcole forte, fu ossidato completamente a mezzo di acido nitrico in canna chiusa a 140°, e vi fu determinato il residuo SO^4, a solfato baritico, e il rutenio precipitandolo con alluminio metallico. Si ebbe

Rutenio Gr. 0,4542 SO^4 = Gr. 0.8428 ,

i quali numeri corrispondono con sufficiente approssimazione alla composizione del ditionato rutenoso pel quale avremmo dovuto avere, per la stessa quantità di Rutenio, Gr. 0,8436 di SO^4=(Ru=103,6).

Ma è a por mente che per azione di anidride solforosa sul solfato di rutenio $Ru(SO^4)^2$, può ammettersi prendano origine altri composti, oltre il ditionato rutenoso RuS^2O^6, e cioè o il solfito di rutenio $Ru(SO^3)^2$ o il pirosolfito rutenoso RuS^2O^5; pei quali prodotti la determinazione del residuo SO^4 dopo completa ossidazione, ci avrebbe dato, evidentemente, uno stesso numero.

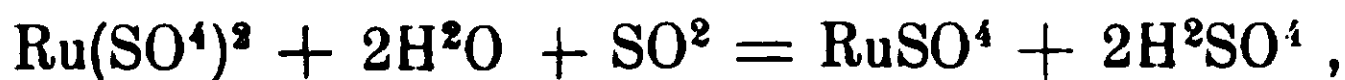
Però le proprietà del nostro composto escludono assolutamente possa trattarsi di un solfito o di un pirosolfito.

Infatti, se fosse un solfito, la quantità del residuo SO^4 da esso fornita, dopo ossidazione, corrisponderebbe ad un solfito di rutenio $Ru(SO^3)^2$: ora è poco probabile che questo possa formarsi in simili condizioni, mentre con agenti riduttori i composti di rutenio (RuX^4) o rutenici (RuX^3) passano costantemente a composti rutenosi (RuX^2). Di più, se si trattasse di un solfito, questo, come tutti i solfiti in generale, dovrebbe essere facilmente ossidabile; mentre

il nostro prodotto risente solo debolmente l'azione di ossidanti anche energici se questa non è ripetuta più e più volte. Non invochiamo, qui, a sostegno del nostro asserto la nessuna azione decomponente che vi esercitano gli acidi di media concentrazione, perchè alcuni solfiti non sono decomposti in simili condizioni: il solfito di osmio, p. es.

Che non possa trattarsi nemmeno di un pirosolfito lo prova il fatto, decisivo, che mentre i pirosolfiti sotto l'azione del calore fuor del contatto dell'aria, si scompongono in solfato, anidride solforosa e solfo, il prodotto da noi ottenuto si scinde solo in anidride solforosa e solfato, come tutti i ditionati.

Siamo dunque autorizzati ad affermare che si può ottenere ditionato rutenoso per azione di anidride solforosa sul solfato di rutenio in soluzione acquosa. La reazione potrà compiersi iu due fasi distinte: nella prima l'anidride solforosa agirà come riducente:

$$Ru(SO^4)^2 + 2H^2O + SO^2 = RuSO^4 + 2H^2SO^4 ,$$

nella 2ª gli elementi dell'anidride solforosa, addizionandosi al solfato rutenoso così formatosi, lo condurranno a ditionato rutenoso. Aggiungeremo che le condizioni più opportune sono di operare sopra soluzioni diluitissime di solfato di rutenio (2 a 3 per $^0/_0$), facendovi agire anidride solforosa alla temperatura di 80^0 circa e alla pressione di 15 a 20 cent. di mercurio, nelle quali condizioni si ha, condotta a ditionato, la totalità del solfato impiegato.

Questo resultato se è di una certa importanza per la chimica del rutenio, perchè ci ha condotti all'ottenimento del ditionato rutenoso, fino ad ora non descritto, ha anche un qualche valore per la chimica dell'acido ditionico. I ditionati, infatti, pel loro comportamento chimico sono a considerarsi come derivati dall'addizione degli elementi dell'anidride solforosa ad un solfato, e vengono così a formare il termine intermedio fra pirosolfiti e pirosolfati (disolfati), potendosi i primi, cioè i pirosolfiti, considerare quali prodotti di addizione degli elementi dell'anidride solforosa ad un solfito, i secondi, cioè i pirosolfati, derivati dall'addizione degli elementi dell'anidride solforica ad un solfato: e a questo modo di considerare i ditionati, questo nostro studio ha dato conferma sperimentale.

Dopo ciò abbiamo esteso questo metodo agli altri metalli del platino e abbiamo potuto riconoscere che anche i solfati di platino, d'iridio, di osmio, di rodio, se trattati con anidride solforosa, nelle condizioni, già dichiarate pel solfato di rutenio, passano essi pure a ditionati, però solo parzialmente. Ci riserbiamo di studiare ancora tale argomento : estendolo anche ad altri solfati metallici, questo nuovo metodo di ottenimento dei ditionati.

Dal Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Pisa.

Sul metodo di Reynoso per l'analisi dei fosfati;

nota di U. ANTONY e G. H. MONDOLFO.

(*Giunta il 4 giugno 1898*)

Il metodo di Reynoso per la separazione del rèsiduo fosforico dai metalli alcalino-terrosi, dal ferro, alluminio ecc. consiste, com'è, noto, nel trattare il fosfato con acido nitrico forte, in presenza di stagno, con che il residuo, fosforico passa, insieme all'acido metastannico, a formare un composto insolubile, nel mentre che, i metalli, cui esso residuo era unito, rimangono in soluzione quali nitrati. Questo metodo rapido e semplice permette la completa separazione del residuo fosforico, ma esso può presentare alcuni inconvenienti i quali furono causa che fosse posto in disparte da molti analisti : ed infatti durante il trattamento può dello stagno passare in soluzione venendo a rendere oltremodo incerta la ricerca dell' alluminio , e alcuni metalli possono rimanere essi pure insieme all'acido metastannico, venendo così a mancare , o quasi, nel liquido in cui devesi effettuarne la ricerca. Abbiamo creduto opportuno rivolgere la nostra attenzione su tale questione, per riconoscere l'entità di questi inconvenienti e come possa ovviarvesi e ciò all'intento di valersi di questo metodo che nelle analisi qualitative ci pare ad ogni altro preferibile per la sua semplicità e per la rapidità sua. Riportiamo qui i resultati delle nostre ricerche.

Per quel che riguarda il fatto del poter passare stagno in soluzione, esso è dipendente solo dalla concentrazione dell'acido. L'acido nitroso assoluto oppure quello concentratissimo fino all'80 %

circa (d. 1,438), come risulta da esperienze iniziate allo scopo, agiscono sullo stagno formando acido metastannico del tutto insolubile; invece acido nitrico al 75 % (d. 1,419) e meno, dà luogo alla formazione di quantità, crescente con la diluizione, della modificazione solubile dell'acido metastannico. All'uopo, però, di poter filtrare senza che la carta da filtro abbia ad alterarsi troppo, si può usare acido nitrico al 77 % (d. 1,427), il quale è al limite per non permettere il passaggio di stagno in soluzione.

Relativamente all'altro fatto, e cioè del rimanere allo stato d'insolubilità alcuni dei metalli uniti al residuo fosforico, già accennato, del resto, dal Reynoso, esso si verifica, come abbiamo potuto riconoscere in forte proporzione pel ferro, in proporzione più debole per l'alluminio, poco pel cromo e pel manganese; non si verifica affatto pei metalli alcalino-terrosi. Però quest' inconveniente non è tale da doverci far rinunziare al processo di Reynoso: prima di tutto, come resulta dalle nostre ricerche, anche nei casi più sfavorevoli di ferro o di alluminio che passano in soluzione sono sufficienti per riconoscere la presenza loro, poi alcune modificazioni portate al metodo di esame del precipitato prodotto dall' idrato ammonico, bastano a rendere ogni ricerca senza togliere al processo il suo pregio principale: la rapidità delle operazioni.

È perciò che proponiamo il seguente metodo per l'esame del 9° gruppo analitico, metodo che più volte abbiamo applicato con ottimi resultati.

Ottenuto il precipitato prodotto dall' idrato ammonico vi si effettua la ricerca dei fosfati, sciogliendone piccola parte, circa $^1/_4$, in acido nitrico dei reattivi e versando poche goccie di questa soluzione, in una, calda, di moliddato ammonico. Se non si trovano fosfati si applica uno dei soliti metodi per la ricerca degli idrati metallici precipitabili in queste condizioni. Se si ha la reazione dei fosfati, si procede alla ricerca di ferro, cromo e manganese servendosi della soluzione nitrica già preparata, come appresso:

a) pel ferro. Alcune goccie di essa soluzione si versano in una soluzione diluita di prussiato giallo.

b) pel manganese. In un tubo d'assaggio si riscalda all'ebullizione qualche centimetro cubo di acido nitrico dei reattivi con un poco di biossido di piombo, vi si aggiungono alcune goccie della

solita soluzione, si agita vivamente e si lascia a sè fino a completa chiarificazione del liquido per poter giudicare della formazione, o meno, di acido permanganico che colora il liquido in rosso cremisi.

c) pel cromo. La restanto soluzione nitrica si versa in un tubo d'assaggio, si aggiunge un pò di permanganato potassico, si scalda all'ebollizione e si filtra. Se il liquido è colorato in roseo per un eccesso di permanganato, si elimina questo, facendo bollire con qualche pò di acido acetico. La presenza, nel liquido, di un cromato, facilmente riconoscibile, sarà prova dell'esistenza di idrato cromico nel precipitato.

La maggiore quantità di precipitato lasciata da parte, servirà sia per la separazione del residuo fosforico e la successiva ricerca dell'alluminio, operando come segue:

Ci asciuga più che si può il precipitato stesso, comprimendolo fra carta da filtro e si raccoglie in una boccetta, nella quale si versano poi 15 a 20 c. m. c. di acido nitrico al 77 $^0/_0$ (d. 1,427 = 44^0 Baunè), si agita perchè tutto il precipitato si disciolga; poi vi si aggiunge 1 gr. circa di puro stagno in foglia, tagliato in strisce sottili: si agita vivamente fino a che tutto lo stagno abbia reagito e si lascia a sè fino a completo raffreddamento. Si decanta il liquido chiaro su di un doppio filtro ove si raccoglie poi anche la massa insolubile formatasi, e si lascia scolare completamente. Il filtrato si soprassatura con ammoniaca, si scalda per qualche tempo all'ebullizione e si filtra di nuovo. Nel liquido si troveranno ora solamente sali alcalino terrosi, alla cui ricerca si procede coi metodi soliti. Il precipitato nuovamente ottenuto con l'ammoniaca, si lava con acqua calda, si raccoglie in una boccetta da analisi, vi si aggiunge soluzione d'idrato sodico in forte eccesso e si scalda per molto tempo all'ebullizione. Dopo raffreddamento si filtra e nel filtrato si ricerca l'alluminio col cloruro ammonico.

Come si vede, col metodo proposto si ovvia agli inconvenienti nel processo di Reynoso: il ferro che in grandissima parte rimarrebbe insieme all'acido metastannico, si ricerca infatti prima di questo trattamento: per l'alluminio, che in minor proporzione si, ma pur sempre rimane pure allo stato insolubile, se ne effettua la ricerca in una forte quantità del precipitato, e la sua ricerca non

è resa incerta dalla presenza di stagno che è assolutamente eliminata.

Abbiamo, inoltre, creduto non privo d'interesse lo studiare sotto qual forma di combinazione il residuo fosforico ed il ferro rimangano, a formare un composto insolubile anche nell' acido nitrico forte, insieme all'acido metastannico, e, sebbene i resultati delle nostre ricerche non sieno definitivi, stimiamo opportuno farli noti, quale contributo allo studio di questo argomento.

I. *Combinazione insolubile di acido metastannico e residuo fosforico.*

Una determinazione quantitativa dei componenti il prodotto insolubile che si forma per azione di acido nitrico sullo stagno in presenza di acido fosforico, non ci conddusse a poter concludere si trattasse, come credevasi, di un fosfato di stagno. In qualsiasi condizioni di quantità relative di stagno o acido fosforico, sperimentassimo sempre avemmo forte proporzioni di acido metastannico in confronto a quantità relativamente piccole del residuo. La massima proporzione di esso residuo rispetto allo stagno, trovammo essere secondo il rapporto $PO^4 : 7\ Sn$. Il comportamento chimico di questo prodotto, però, può darci una idea della sua probabile costituzione. Trattato con acido cloroidrico d. 1,11 (15^0 Baumè) nel quale l'acido metastannico è insolubile, esso vi si discioglie invece in gran parte: trattato con soluzione d'idrato potassico (d. 1,157) vi si discioglie completamente e saturando poi con anidride carbonica si ottiene di nuovo precipitazione quasi totale del prodotto, senza che si sia formato traccia di fosfato potassico. Quest'ultimo fatto esclude possa trattarsi di un fosfato stannoso o stannico, come Reynoso ammise e come generalmente fu ritenuto fin qui, e noi crediamo piuttosto che tal prodotto debba considerarsi come dell'acido fosfotannico insolubile nell'acqua e nell'acido nitrico, solubile nell'acido cloroidrico e nell'idrato potassico a dare fosfostannato solubile e decomponibile dall'anidride carbonica: analogo insomma all'acido fosfomoliddico. Il rapporto $PO^4 : 7\ Sn$ da noi tro-

vato pel prodotto contenente la maggior quantità possibile del residuo fosforico conferma, in certo modo, l'ipotesi che possa trattarsi di un prodotto analogo all'acido fosfomoliddico pel quale il rapporto del residuo fosforico al moliddeno è, secondo Finkener, PO^4 : 12 Mo.

II. *Combinazione insolubile di ferro e acido metastannico.*

Allo scopo di riconoscere se anche indipendentemente dalla presenza di acido fosforico, ferro può rimanere insieme ad acido metastannico a formare un prodotto insolubile, sciogliemmo nitrato ferrico in acido nitrico, d. 1,427, e vi aggiungemmo piccola quantità di stagno. Il composto insolubile fu lavato con acqua bollente fino ad esaurimento di sale ferrico solubile, poi con acido nitrico de' reattivi a caldo, e di nuovo con acqua. Il prodotto così lavato era di un colore giallo chiaro, non conteneva traccia di nitrato. Seccato e poi scaldato fortemente non cambiava di colore ed in esso trovammo poco ferro in confronto di una quantità rilevante di stagno; in modo cioè da non poter trarre nessuna conclusione.

Questo prodotto, però, si discioglie difficilmente nell'acido cloridrico di d. 1,11, dando un liquido giallastro, e rimanendo indietro un residuo pur sempre colorato in giallo: si scioglie facilmente ed a freddo nell'idrato potassico; facendo bollire a lungo tal soluzione se ne separa tutto il ferro quale idrato, rimane in soluzione lo stannato alcalino; inoltre sospendendo in acqua la sostanza stessa, e aggiungendo poche goccie di prussiato giallo, tutta la massa si colora uniformemente in azzurro. Questo comportamento ci dimostra che il ferro non si trova nel prodotto quale ossido o idrato semplicemente inclusi nella massa dell'acido metastannico, ma sibbene quale determinante la specie, o come positivo: deve trattarsi dunque di un metastannato ferrico. misto a molto acido metastannico.

Quando è presente dell'acido fosforico il prodotto insolubile che si ottiene è pure di colore giallo chiaro, solubile in idrato potassico dalla qual soluzione si precipita per ebullizione dell'idrato ferrico; esso pure si colora in azzurro col prussiato giallo; potrà dunque trattarsi d'un fosfostannato ferrico.

Su quest'acido fosfostannico di cui per ora abbiamo solo rico-

nosciuta la probabile esistenza, abbiamo già iniziato nuove ricerche.

Dal Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Pisa.

Comunicazioni dell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Napoli.

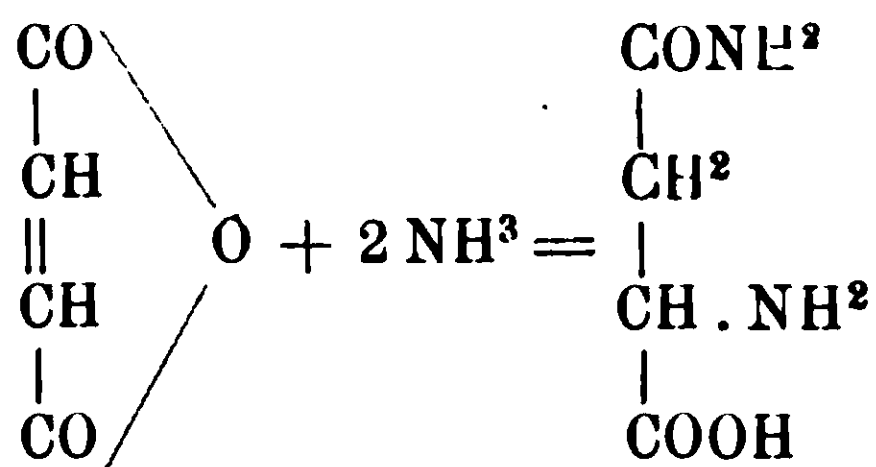
I.

Azione dell'ammoniaca sopra l'anidride citraconica; nota di ARNALDO PIUTTI.

(*Giunta il 4 agosto 1898*).

In un recente lavoro sulla preparazione delle β-asparagine rotatorie ([1]) ho descritto una maniera di ottenere queste sostanze facendo agire l'ammoniaca alcoolica, dai 105^0 ai 110^0, sopra l'anidride maleica.

Due molecole di ammoniaca si addizionano all'anidride secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} CO \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CO \end{array} \Big> O + 2\,NH^3 = \begin{array}{l} CONH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH.NH^2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Si ottiene così una mescolanza delle due asparagine rotatorie identiche colle naturali, che si separano dagli altri prodotti della reazione mediante i sali di rame, da questo coll'idrogeno solforato e fra loro meccanicamente.

In seguito a questa reazione, che mi ero sin d'allora riservato di estendere, ho fatto agire l'ammoniaca alcoolica sopra altre ani-

([1]) Gazz. chim. XXVII, I, 48.

dridi non sature allo scopo di arrivare ad *omologhi* delle asparagine„.

In questa Nota riferisco i risultati che ho avuto coll' *anidride citraconica* o *metilmaleica* quantunque le sostanze ottenute siano già state preparate in altro modo da Körner e Menozzi (*Atti della R. Accademia dei Lincei* [5] 2, II, 368-374.

L'anidride citraconica venne preparata per azione del calore sopra l'acido citrico disidratato ai 150°. Il prodotto grezzo ricavato, scaldato nel vuoto a bagno d'olio, dai 50° ai 60°, sino a che non svolse più acqua, venne in seguito distillato, raccogliendo la porzione che passava dai 124° ai 128° (press. 40 mm.); la quale fu purificata con altre distillazioni e quindi con cristallizzazioni a bassa temperatura. Si presentava allora in lunghi aghi prismatici, incolori, splendenti, fusibili verso i 7°. La rendita fu di circa 200 gr. per ogni kilogr. di acido citrico impiegato; talvolta anche di più.

Le reazioni con ammoniaca vennero eseguite a diverse temperature, ottenendo anche a seconda di queste differenti prodotti.

Io riferirò qui solamente sopra i risultati avuti riscaldando le sostanze intorno ai 100°.

AZIONE DELL'AMMONIACA ALCOOLICA AI 108°-110° SULL'ANIDRIDE CITRACONICA.

Dopo molte prove in tubi chiusi, palloni, ecc., mi sono utilmente servito di un autoclave di bronzo della capacità di circa 350 cm³, che veniva riscaldato a bagno di acqua salata (108°-110°), in cui era per intiero sommerso e mantenuto mediante una forte e lunga spirale di acciajo, che permetteva di agitarlo fortemente e di mantenerlo in moto anche per qualche tempo.

Nell'autoclave si versavano con un lungo imbuto toccante il fondo, prima 30 cm.³ di anidride, poscia, fatto risalire lo stilo lungo la parete, 250 cm.³ di alcool assoluto ammoniacale, ben saturo, che così rimaneva sopra l'anidride formando nella zona di contatto un prodotto solido, ostacolo ad una immediata e troppo energica azione, per cui l'autoclave si poteva chiudere tranquilla-

mente e dibattere onde mescolare le sostanze, che si combinavano fra loro con notevole sviluppo di calore.

Mantenendo l'autoclave per 6 ore alla temperatura indicata ed agitando ripetutamente, si trovava in esso, dopo aperto, un liquido alquanto colorato ed un deposito vischioso *D*. Il primo veniva rapidamente decantato e distillato in apparecchio ben secco, disposto in modo da poter saturare di nuovo l'alcool ottenuto con ammoniaca, per adoperarlo in altre operazioni. Il residuo della distillazione, che all'aria si colorava in azzurro (per il rame dell'autoclave), si discioglieva nell'acqua e si riuniva al deposito vischioso *D*, pure in essa molto solubile. La soluzione, svaporata a b. m. sino a che non svolgeva ammoniaca, si riprendeva con acqua e si scaldava con ossido di rame di Péligot, che scioglieva con colorazione intensamente azzurra.

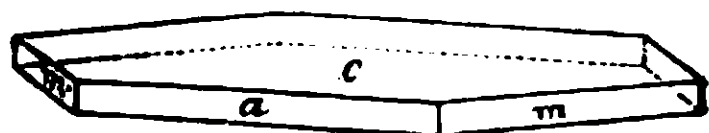
Concentrando a b. m. queste soluzioni e lasciandole in riposo, possibilmente, dopo avervi seminati cristalli ottenuti in operazioni precedenti, si otteneva un abbondante deposito di colore azzurro più o meno carico, che, raccolto e lavato con acqua fredda, si cristallizzava dalla bollente, in cui si scioglieva abbastanza.

In ognuna delle molte operazioni eseguite si ricavarono dai 9 ai 12 gr. di prodotto.

Il sale così ottenuto si presentava cristallizzato in forma di lamioucce esagonali sottilissime, di un bel colore azzurro, trasparenti con splendore vitreo [1].

Sistema monoclino:

$$a:b:c = 0,96951:1:?$$

$$\beta = 88^{0}06'$$

Forme osservate:

$a=(100)$, $c=(001)$, $m=(110)$

[1] Debbo alla cortesia del collega Prof. E. Scacchi le determinazioni cristallografiche riferite in questa Nota.

Angoli	Calcolati	Misurati		
		medie	n.	limiti
ac = 100 : 001	*	88°06′	4	88°01′—88°16′
am = 100 : 110	*	63 04	5	63 01 —63 06
mm'' = 110 : $\bar{1}$10	53°52′	53 44	1	— —
cm = 001 : 110	89 08	89 06	2	88 59 —89 13

I cristalli, che raramente sono isolati, si trovano d'ordinario riuniti in gruppi a rosetta. Le facce *a* ed *m* sono sempre appena percettibili, ma si prestano meglio delle facce *c* alle misure goniometriche: infatti queste ultime sono poco piane e danno riflessioni multiple. Le misure riportate nel quadro sono le migliori risultanti dall'esame di un gran numero di cristallini.

Sfaldatura non osservata.

Piano degli assi ottici parallelo alla faccia (010). Sulla base *c* emerge uno degli assi ottici inclinato di circa 15° alla normale di questa faccia.

Questo sale contiene acqua di cristallizzazione e dà all'analisi i seguenti risultati:

I. Gr. 1,5998 di sale seccato all'aria, scaldato a bagno di olio sino ai 170°, perdono gr. 0,151 di acqua.

II. Gr. 0,3337 di sale seccato all'aria, danno nella calcinazione gr. 0,0674 di CuO corrispondenti a gr. 0,05382 di Cu.

III. Gr. 0,397 di sale anidro, forniscono nella calcinazione gr. 0,0887 di CuO corrispondenti a gr. 0,07073 di Cu.

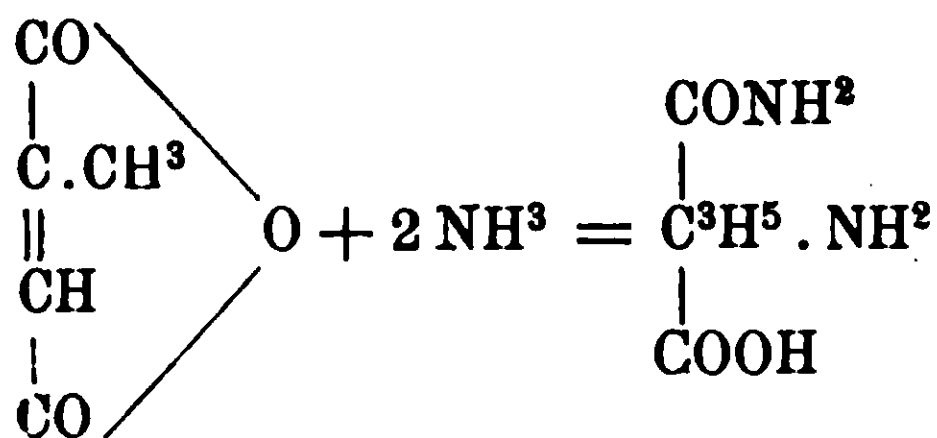
Ossia in 100 parti di sale seccato all'aria:

	Trovato	Calcolato per $(C^5H^9N^2O^3)^2Cu,2H^2O$
H^2O	9,43	9,25
Cu	16,12	16,19

Ed in 10 parti di sale anidro:

	Trovato	Calcolato per $(C^5H^9N^2O^3)^2Cu$
Cu	17,81	17,84

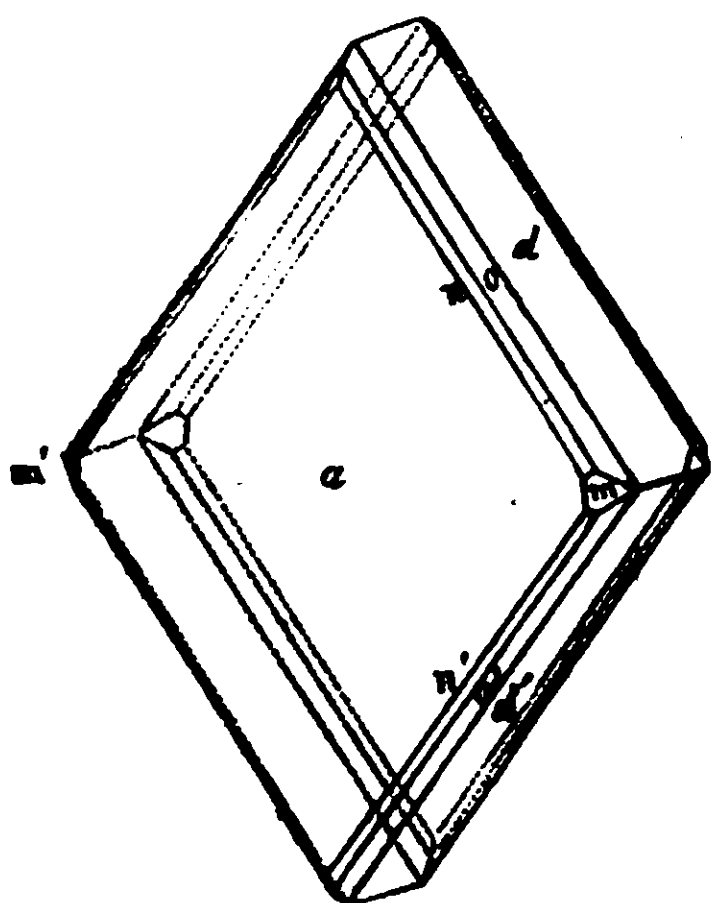
Tenuto conto di questi dati analitici, del modo di formazione e della analogia colla reazione fra ammoniaca ed anidride maleica, questo sale di rame corrisponde ad una *metilasparagina* o *glutammina ramica,* formatasi in modo del tutto simile alle asparagine, per addizione di 2 molecole di ammoniaca ad 1 molecola di anidride citraconica, secondo l'equazione :

$$\left.\begin{array}{l} CO \\ | \\ C.CH^3 \\ \| \\ CH \\ | \\ CO \end{array}\right\rangle O + 2\,NH^3 = \begin{array}{l} CONH^2 \\ | \\ C^3H^5.NH^2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Dalla soluzione acquosa di questa metilasparagina ramica si ottiene la metilasparagina corrispondente mediante l'idrogeno solforato.

METILASPARAGINA (*Glutammina*)

$$C^5H^{10}N^2O^3$$

La separazione del rame dalla metilasparagina ramica, come da altri sali di rame di acidi ammidati, offre sempre molta difficoltà per la formazione del solfuro colloidale che attraversa i filtri e non si depone, talvolta, che dopo molte settimane dopo essersi in parte ossidato e nuovamente disciolto nell'acido ammidato. Ho potuto evitare questo inconveniente effettuando la precipitazione in presenza di carbonato di piombo, il di cui solfuro trascina nel fondo quello di rame ed in breve, specialmente a caldo, si hanno liquidi incolori e trasparenti.

La metilasparagina, così ottenuta, cristallizza dalle sue soluzioni acquose sufficientemente concentrate in tavolette rombiche incolore, dotate di splendore vitreo, che perdono rapidamente all'aria, insieme all'acqua di cristallizzazione. Se i cristalli appena ottenuti si conservano in un tubo di vetro chiuso alla lampada, si mantengono inalterati per qualche tempo, ma dopo parecchi mesi si sformano e cadono in deliquescenza.

Sistema rombico:

$$a:b:c = 1{,}71410:1:1{,}43763.$$

Forme osservate:

a (100), *m* (110), *d* = (011), *o* = (122), *n* = (322).

Combinazioni rinvenute:

ado, *adon*, *adonm*.

Zone riscontrate:

[*anod*], [*nmo'*], [*omn'*].

Angoli	Calcolati	Misurati		
		medie	n.	limiti
an = 100 : 322	54°18'	54°21'	4	54°03'—54°27'
ao = 100 : 122	*	76 32	4	76 12 — 76 39
od = 122 : 011	13 28	13 35	4	12 54 — 14 16
no = 322 : 122	22 14	22 18	4	22 09 — 22 29
am = 100 : 110	59 44	59 49	5	59 30 — 60 02
nn' = 322 : 32$\bar{2}$	55 16	55 32	1	—
oo' = 122 : 12$\bar{2}$	*	67 28	4	67 19 — 67 32
dd' = 011 : 01$\bar{1}$	69 39	69 30	3	69 20 — 69 40
mn = 100 : 322	29 33	29 32	4	29 29 — 29 35
mo = 110 : 122	36 12	36 10	3	36 00 — 36 16
no' = 322 : 12$\bar{2}$	65 45	65 44	1	—
do' = 011 : 12$\bar{2}$	70 14	70 17	3	70 12 — 70 22
oo'' = 122 : $\bar{1}$2$\bar{2}$	74 03	74 08	1	—

I cristalli mostrano sempre le facce *a* molto estese (anche 2

cm.); le facce *d* sono spesso molto piccole ed i cristalli sembrano sottili lamine rombiche, altre volte però sono più estese ed i cristalli assumono l' aspetto di prismi rombici molto accorciati; le facce *o*, *n*, *m*, sono sempre assai piccole e le ultime due spesso mancano del tutto. Le migliori immagini date dal goniometro sono quelle relative alle facce *o* ed anche *d* ed *a*; le altre facce dànno misure poco esatte.

Sulle facce *a* furono riscontrate solo due direzioni di estinzione ottica secondo le bisettrici degli angoli fatti dagli spigoli di combinazione colle facce delle zona [*ad*].

La metilasparagina cristallizzata dall'acqua sfiorisce rapidamente nel vuoto perdendo buona parte della sua acqua di cristallizzazione (17 p. $^0/_0$), il rimanente perde sopra i 100^0.

Gr. 4,4926 seccati rapidamente fra carta, all'aria, e mantenuti ai 105^0 sino a peso costante, perdono gr. 0,8893 di acqua.

Ossia in 100 parti:

Trovato	Calcolato per $C^5H^{10}N^2O^3$, $2H^2O$
19,79	19,77

Cristallizzata invece dall'alcool acquoso, in cui è meno solubile che nell'acqua, oppure precipitata con l' alcool assoluto dalle soluzioni acquose è *anidra* ed assume anche una forma cristallina diversa dalla metilasparagina idrata. Non ho però potuto ottenërla in cristalli abbastanza ben formati da permettere misure goniometriche.

Scaldata sopra i 240^0 ingiallisce, dai 254^0 ai 256^0 fonde con decomposizione.

Una porzione cristallizzata più volte dall'acqua e quindi seccata ai 105^0, dette nell'analisi i seguenti risultati:

I. Gr. 0,271, fornirono gr. 0,172 di H^2O e gr. 0,405 di CO^2.

II. Gr. 0,137, trattati col metodo di Kjeldahl, dettero tanta ammoniaca da saturare 26,15 cm.^{3} di H^2SO^4 N/14, corrispondenti a mgr. 26,15 di azoto.

III. Gr. 0,115 di metilasparagina precipitata con alcool, trattati nello stesso modo, fornirono tanta ammoniaca da saturare 21,7 cm.^{3} di H^2SO^4 N/14 corrispondenti a mgr. 21,7 di azoto.

Ossia in 100 parti di sostanza:

	Trovato			Calcolato per $C^5H^{10}N^2O^3$
	I.	II.	III.	
C	40,75	—	—	41,09
H	7,05	—	—	6,85
N	—	19,09	18,87	19,17

Come riprova dei dati analitici sin qui riportati, gr. 0,5076 di metilasparagina anidra vennero riscaldati all'ebollizione con ossido di rame di Péligot e l'eccesso di questo venne separato colla filtrazione ed accuratamente lavato con acqua bollente.

Il filtrato, prima concentrato, poi seccato nel vuoto lasciò un residuo formato da cristallini azzurri, del peso di gr. 0,671.

La quantità di metilasparagina impiegata avrebbe dovuto dare gr. 0,677 di sale ramico con 2 molec. di acqua di cristallizzazione. Gr. 0,3305 di questo sale fornirono nella combustione gr. 0,1687 di H^2O, gr. 0,373 di CO^2 e gr. 0,0685 di CuO.

Ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $(C^5H^9N^2O^3)^2Cu, 2H^2O$
C	30,77	30,80
H	5,67	5,64
Cu	16,52	16,19

Le soluzioni acquose anche molto concentrate di metilasparagina, esaminate col polarimetro Laurent (gr. mod.), non deviano il piano di polarizzazione della luce.

Esse presentano una debole reazione acida e sapore leggermente dolce; sciolgono alcuni ossidi metallici e carbonati, oon precipitano col reattivo di Nessler, .nè svolgono ammoniaca a freddo con idrato di magnesio, ma ne forniscono abbondantemente, specie a caldo, cogli idrati alcalini.

Coll'acetato di piombo, col nitrato d'argento, col cloruro di calcio e bario non precipitano neppure a caldo; si comportano insomma come le soluzioni delle asparagine, da cui, per questo riguardo, non si saprebbero distinguere.

Identicamente, a somiglianza delle asparagine, questa metilaspa-

ragina fornisce cogli acidi sali molto solubili. Il cloridrato, preparato aggiungendo alla soluzione acquosa concentrata una molecola di acido cloridrico, costituisce uno sciroppo incristallizzabile, ma che lasciato a sè per molto tempo, finisce col rapprendersi in mammelloni, contenenti insieme al cloridrato della metilasparagina rimasto inalterato, cloruro ammonico ed il cloridrato dell'acido metilaspartico ad essa corrispondente.

ACIDO METILASPARTICO (1) (*Glutammico*)

$C^5H^9NO^4$

Preparazione. Gr. 15 di metilasparagina anidra e cm.^{3} 56,8 di acido cloridrico acquoso, contenente gr. 7,821 di questo acido (2 mol.) si fanno bollire a ricadere per due ore, indi se ne satura la metà colla equivalente soluzione, pure acquosa, di ammoniaca (cm.^{3} 28,4), la quale dà in breve un abbondante deposito cristallino di acido metilaspartico, formato secondo l'equazione:

$$C^5H^{10}N^2O^3 + 2HCl + H^2O = C^5H^9NO^4 . HCl + NH^4Cl \quad .$$

Questo acido si purifica con qualche cristallizzazione dall'acqua bollente, da cui col raffreddamento si depone in croste cristalline compatte od anche in aghi prismatici leggeri riuniti in grandi ciuffi, dotati di splendore sericeo, fusibili dai 232^0 ai 234^0, con decomposizione.

Contiene 1 molecola di acqua di cristallizzazione, che perde intieramente solo ai 180^0.

Infatti gr. 1,511 di acido, portati lentamente a quella temperatura e mantenuti sino a peso costante, perdono gr. 0,1662 di acqua, ossia in 100 parti:

Trovato	Calcolato per $C^5H^9NO^4, H^2O$
10,99	10,90

(1) Per l'acido metilaspartico e per la metilasparagina, contenenti il metile nel gruppo amminico, descritti da Körner e Menozzi (Gazz. chim. XIX, 422), sembrerebbero più appropriati i nomi di acido metilammidosuccinico e metilammidosuccinammico.

Nella combustione dell' acido anidro si ebbero i seguenti risultati:

I. Sostanza gr. 0,2465; H^2O gr. 0,140; CO^2 gr. 3692.

II. Gr. 0,1257 trattati col metodo di Kjeldahl fornirono tanta ammoniaca da saturare cm.^{3} 12,35 di H^2SO^4 N/14, corrispondenti a mgr. 12,35 di Azoto.

Ossia in 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C^5H^9NO^4$
	I.	II.	
C	40,84	—	40,82
H	6,28	—	6,12
N	—	9,82	9,52

L'acido metilaspartico si scioglie nell'alcool acquoso bollente ma è quasi insolubile nell'assoluto; non si scioglie nell'etere. Ha sapore acidulo dolce e la sua soluzione acquosa, anche concentrata, esaminata al polarimetro Laurent, si dimostrò otticamente inattiva.

Forma sali tanto colle basi quanto cogli acidi. Sino ad ora non fu analizzato che il sale di rame.

Metilaspartato ramico. Si ottiene aggiungendo ad una quantità pesata di acido, disciolta nell'acqua, la quantità calcolata di acetato di rame e riscaldando, sino a che nel liquido fortemente azzurro cominciano a formarsi cristalli. Col riposo questi si depongono in croste azzurre che si raccolgono, si polverizzano, si lavano ripetutamente con acqua in cui sono quasi insolubili.

Analisi ·

I. Gr. 1,665 di sale seccato all'aria, perde sino ai 140^0, gr. 0,4273 di acqua e dà nella calcinazione gr. 0,4641 di CuO, corrispondente a gr. 0,3704 di Cu [1].

II. Gr. 1,295 di sale seccato all'aria fornisce nella calcinazione gr. 0,359 di CuO, ossia gr. 0,2862 di Cu.

III. Gr. 0,5503 di sale anidro, calcinato, dà gr. 0,2079 di CuO, corrispondente a gr. 0,166 di Cu.

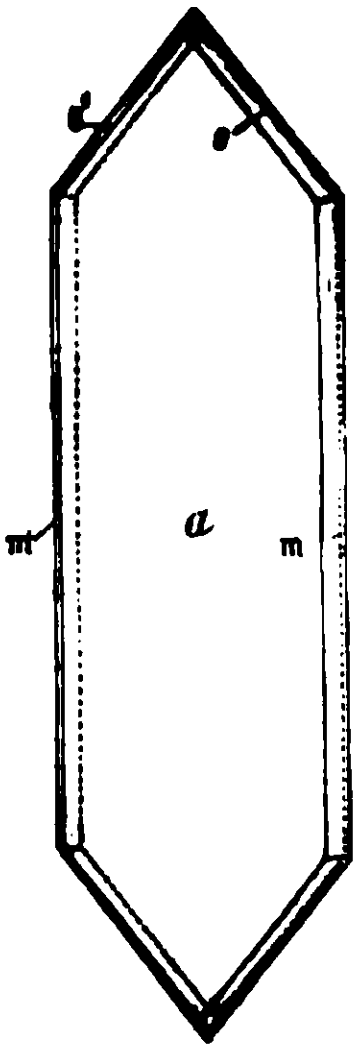
[1] Sopra i 150^0 questo sale si scompone lasciando un residuo che a temperatura superiore deflagra. Nella determinazione del rame bisogna perciò procedere con molta cautela, a crogiuolo coperto, sino a che non è avvenuta la scomposizione.

Ossia in 100 parti di sale seccato all'aria:

	Trovato		Calcolato per $C^5H^7CuNO^4, 4H^2O$
	I.	II.	
H^2O	25,66	—	25,71
Cu	22,25	22,10	22,50

Ed io 100 parti di sale anidro:

	Trovato	Calcolato per $C^5H^7CuNO^4$
	III.	
Cu	30,16	30,28

Colla lenta e spontanea evaporazione delle acque madri, da cui fu preparato l'acido metilaspartico, addizionate con acetato di rame, si ottennero cristallini azzurri di questo stesso sale ramico in forma di laminucce esagonali molto allungate, trasparenti e con lucentezza vitrea, le quali nello studio cristallografico dettero i seguenti risultati:

Sistema rombico: $a:b:c = 1,23651:1:1,23262$.

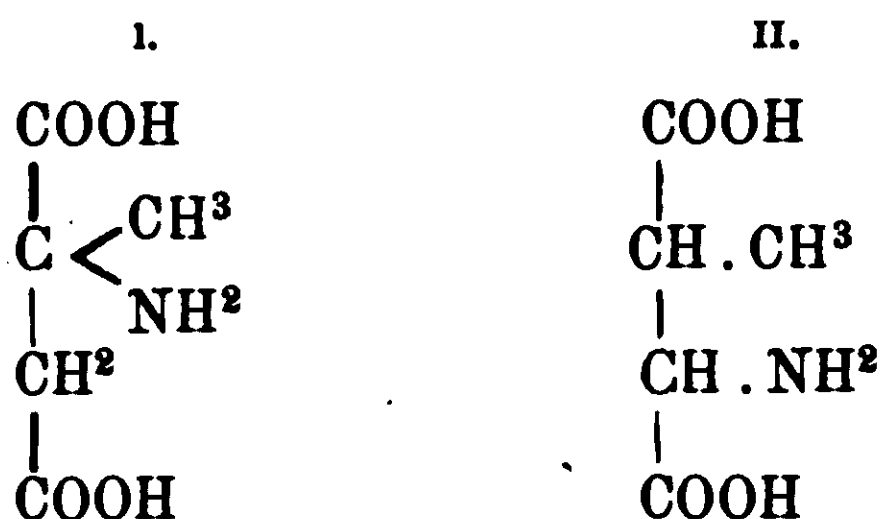
Forme osservate: $a=(100)$, $m=(120)$, $o=(122)$.

Angoli	Calcolati	Misurati medie	m.	limiti
$ao = 100:122$	*	72°34′	7	72°17′— 72°51′
$am = 100:120$	*	67 59	4	67 27 — 68 10
$mo = 120:122$	36°57′	36 44	1	—
$oo' = 122:1\bar{2}2$	95 37	95 39	3	95 12 — 96 00
$oo'' = 122:\bar{1}\bar{2}2$	106 06	106 07 ½	2	106 07 —106 08

Le facce in generale si prestano abbastanza alle misure goniometriche.

Sulla faccia *a* fu riscontrata una direzione di estinzione ottica parallela allo spigolo [*am*].

COSTITUZIONE DELL'ACIDO METILASPARTICO

Dovendo questo acido glutammico, per l'origine e le proprietà, considerarsi come l'omologo superiore, a catena ramificata, dell'acido aspartico, non può avere che una delle due seguenti formole di costituzione:

nelle quali i gruppi metilico ed amminico sono:

o legati allo stesso atomo di carbonio, come nella formola I;

ovvero riuniti ai due atomi centrali di esso, come nella II.

La questione venne risoluta trasformandolo nel corrispondente acido metilmalico, mediante l'acido nitroso e confrontando l'acido così ottenuto coi due acidi metilmalici di nota costituzione.

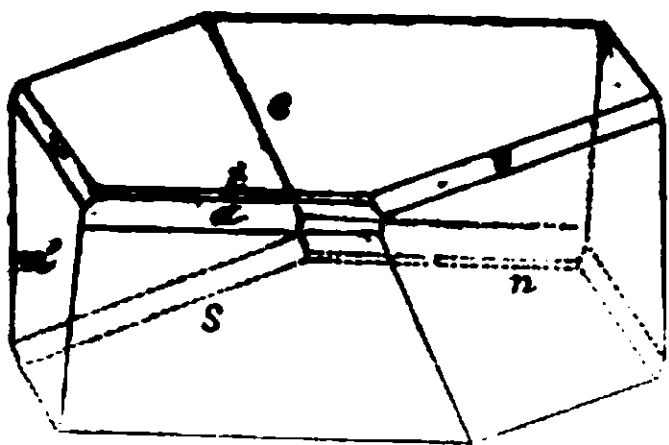
ACIDO METILMALICO DALL'ACIDO METILASPARTICO

$$C^5H^8O^4$$

Vapori nitrosi, provenienti dall'azione dell'acido nitrico concentrato sull'amido, si fanno gorgogliare in una soluzione acquosa abbastanza concentrata di acido metilaspartico sino a che cessa lo sviluppo di azoto. Il liquido ottenuto, colorato in verde, acidissimo, si concentra a b. m., si diluisce con acqua, si neutralizza con acetato neutro di piombo sino a che, nella soluzione allungata, la ulteriore aggiunta di ammoniaca non dà più precipitato.

Questo, che è da principio voluminoso ed amorfo, si rapprende in breve in una massa cristallina formata da tanti piccoli mammelloni, bianchissimi, risultanti da sottili aghi, che raccolti, lavati

e spiombati, forniscono uno sciroppo molto acido il quale non tarda a rapprendersi in una massa cristallina molto igroscopica, se è mantenuto per qualche tempo nel vuoto. Adoperando come solvente l'etere acetico anidro si può purificare il prodotto grezzo ed ottenerlo sotto forma di cristalli isolati, incolori, trasparenti, dotati di splendore vitreo, rassomiglianti a romboedri troncati da una base molto estesa, ma deliquescenti all'aria, epperò poco adatti a determinazioni goniometriche.

Nondimeno il prof. E Scacchi, operando con diligenza, sopra un grandissimo numero di cristalli da me ricavati in diverse cristallizzazioni, ottenne i seguenti risultati:

Sistema monoclino:

$$a:b:c = 0,93268:1:0,96868 \;,$$

$$\beta = 78^{\circ}37' \,.$$

$c=(001)$, $a=(100)$, $t=(201)$, $s=(20\bar{1})$, $n=(120)$, $v=(121)$.

Combinazioni osservate: *cns*, *cnsv*, *cnsva*, *cnsvat*.

Zone riscontrate: [*ctas*], [*cvn*], [*tnv''*].

Angoli	Calcolati	Misurati		
		medie	n.	limiti
$ct = 001:201$	55°18′	55°08′	2	54°48′ — 55°28′
$ca = 001:100$	78 37	78 48	2	78 29 — 79 07
$cs' = 001:\bar{2}01$	*	73 56	7	73 30 — 74 22
$cv = 001:121$	60 48	60 53	4	60 42 — 61 04
$vn = 121:120$	23 46	23 32	1	—
$cn = 001:120$	*	84 34	10	84 08 — 84 42
$an = 100:120$	61 20	61 09	3	60 52 — 61 23
$nn' = 120:\bar{1}20$	57 21	57 13	6	57 04 — 57 39
$sn = 20\bar{1}:120$	*	64 48	6	64 32 — 65 13

Sulla faccia *c* si mostra una direzione di estinzione ottica parallela allo spigolo [*c s'*].

Questo acido metilmalico, lasciato all'aria, in breve cade in deliquescenza. È molto solubile nell'alcool assoluto, etere, acetone, etere acetico, specialmente a caldo, etere propionico, ecc.; insolubile nella benzina a cui toglie acqua, se è idratata; egualmente insolubile nella benzina di petrolio.

Forma coi metalli alcalini sali molto solubili; le soluzioni del sale sodico non precipitano col cloruro di calcio, di bario, di ferro, coll'acetato di rame e con quello neutro di piombo.

Però l'aggiunta di ammoniaca produce con quest'ultimo, istantaneamente, un voluminoso precipitato bianco, amorfo, che dopo poco tempo si rapprende in mammelloni, solubili nell'acido acetico. L'acetato basico di piombo ed il nitrato d'argento danno subito un precipitato; quest'ultimo che da principio è gelatinoso, diventa poi cristallino, specialmente coll'aggiunta di acido acetico, in cui non è molto solubile, colorandosi dopo qualche tempo alla luce.

L'acido metilmalico, cristallizzato dall'etere acetico, fonde dai 118° ai 119°.

La sua soluzione acquosa, esaminata al polarimetro Laurent, si dimostrò otticamente inattiva.

Nella combustione gr. 0, 207 dettero gr. 0, 3079 di CO^2 e gr. 0,1062 di H^2O.

Ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C^5H^8O^5$
C	40,56	40,54
H	5,70	5,70

Nella determinazione acidimetrica con NaOH N/10, in presenza di fenolftaleina, gr. 0,1886 richiesero per la saturazione cm.^{3} 25,6, corrispondenti a gr. 0,108 di NaOH.

Ossia in 100 parti:

Trovato	Calcolato per 2NaOH
54,29	54,05

La determinazione crioscopica, in soluzione acetica, dette i seguenti valori:

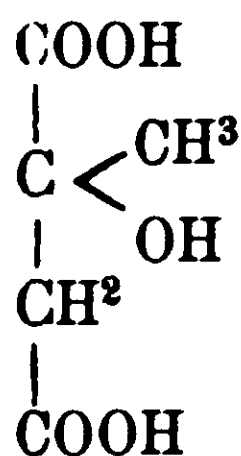
Concentrazione	. . . .	2,566	2,566
Abbassamento termometrico	. . .	0°,71	0°,67
Peso molecolare	Trovato . . .	140	148,9
	Calcolato per $C^5H^8O^5$ . .		148

Aggiungo che questo stesso acido metilmalico si ottiene anche nella disamidazione della metilasparagina o del suo sale ramico. Anzi il modo più conveniente di preparazione consiste nel partire da questo ultimo, non avendo la presenza del rame nessuna influenza nella disamidazione, nè essendo di ostacolo alla precipitazione del metilmalato di piombo.

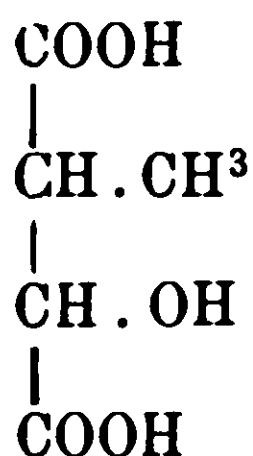
ACIDI METILMALICI NOTI

Si conoscono i due seguenti acidi metilmalici:

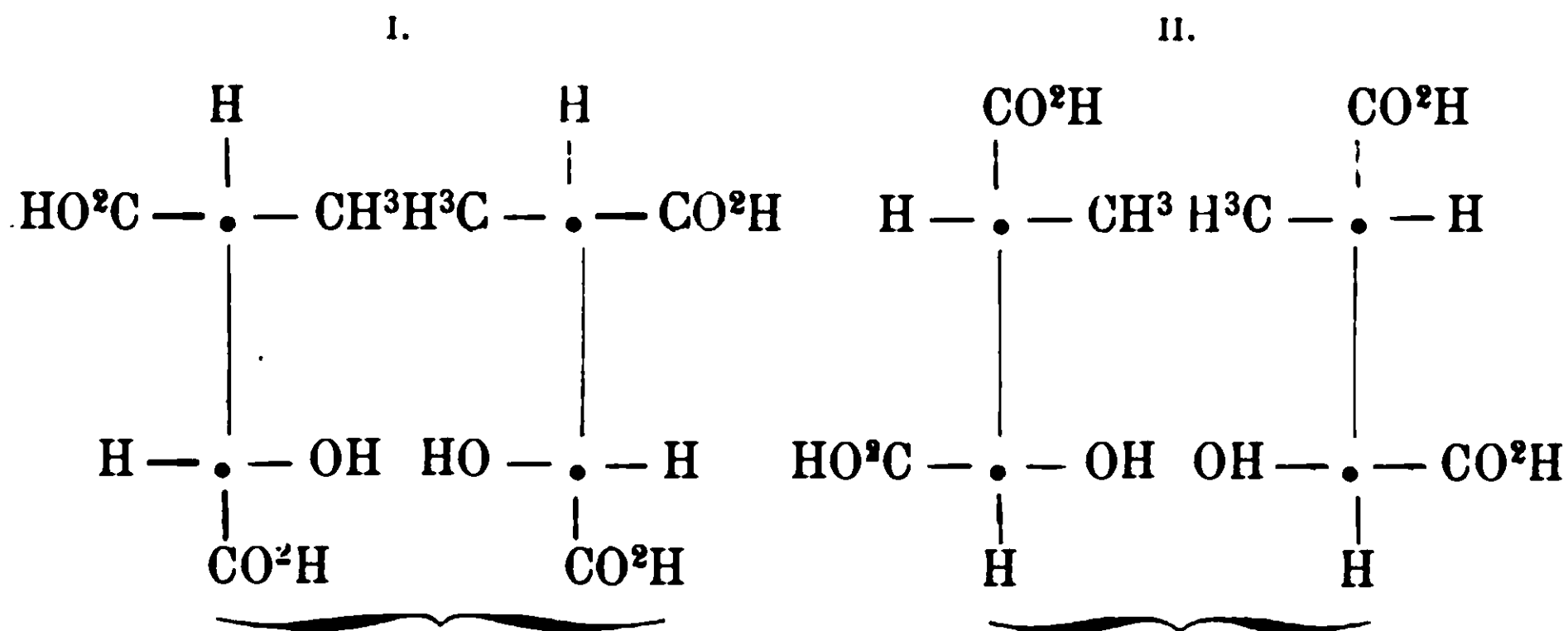
I. L'acido *α-metilmalico* o *citramalico* (2-metil-2-butanoldiacido):

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C < \begin{array}{l} CH^3 \\ OH \end{array} \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

che fonde ai 119° e venne ottenuto da Carius (1) e da Morawski (2) per riduzione dell' acido clorocitramalico; da Michael (3), Demarcay (4) e Morris (5) per azione del cianuro potassico sull'etere acetacetico; da Bredt (6) per ossidazione dell'acido isovalerianico.

(1) Liebig's Ann., 189, 160.
(2) Jahr. Fortsch. Chem., 1878, 721.
(3) J. pr. Chem., [2] 46, 287.
(4) Bolletin, 27, 120.
(5) Journ. chem. soc., 87, 6.
(6) Berichte, XIV, 1872; XV, 2818.

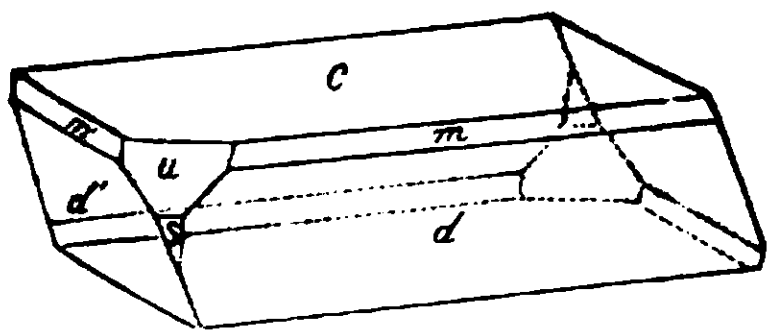
II. L'acido β-*metilmalico* (2-metil-3-butanoldiacido)

fusibile ai 123°, ottenuto per riduzione dell'etere metilossalacetico da W. Wislicenus [1] e trattando con zinco l'acido idrocloroossicitraconico da Michael e Tissot [2].

Non avendo però potuto stabilire sicuramente, col semplice raffronto dei dati trovati nella letteratura, a quale di quosti due acidi corrispondeva il metilmalico ottenuto dalla metilasparagina, preparai, insieme al mio assistente D.r R. Piccoli, l'acido α-metilmalico proveniente dall'acido citraconico, mentre il β-metilmalico mi venne cortesemente inviato dallo stesso prof. W. Wislicenus, che qui cordialmente ringrazio.

Un confronto minuto, specialmente cristallografico, era tanto più necessario inquantochè, essendo l'acido proveniente dalla metilasparagina, otticamente inattivo, poteva essere diverso da quelli già descritti e corrispondere invece ad uno dei due acidi β-metilmalici (con due C asimmetrici) fisicamente isomerici, che la teoria prevede e che non è stato ancora ottenuto:

([1]) Ber. XXV, 199.

([2]) J. pr. Chem. [2] 46, 294.

Acido β-metilmalico (W. Wislicenus)

Questo acido venne da me ripetutamente cristallizzato dall'etere acetico anidro, onde ottenerlo in cristalli isolati ed abbastanza grandi per poter servire a misure goniometriche. Con un po' di pazienza, ma sopratutto adoperando l'acido ben secco e l'etere distillato di recente, si riesce nell'intento. I cristalli fondono ai 121°-122° e si presentano ordinariamente in forma di punta di lancia; sono alquanto deliquescenti all'aria. meno però dei cristalli dell'acido ottenuto dall'acido metilaspartico.

Sistema monoclino:

$a:b:c = 1,67091:1:1,67391$,

$\beta = 89°40'$

$c=(001)$, $u=(201)$, $s=(20\bar{1})$, $m=(110)$, $d=(11\bar{1})$.

Combinazioni osservate: *cd*, *cdm*, *cdmsu*.

Zone riscontrate: [*cus*], [*m'sd*].

Angoli	Calcolati	Misurati		
		medie	m.	limiti
$cd' = 00\bar{1}:11\bar{1}$	*	63°23′	4	63°13′ — 63°49′
$dm = 11\bar{1}:110$	26°57′	26 58	3	26 39 — 27 14
$cm = 001:110$	*	89 40	5	89 16 — 90 02
$cu = 001:201$	63 13	63 36	1	—
$mm'' = 110:\bar{1}10$	*	61 48	4	61 06 — 61 59
$dd'' = 11\bar{1}:\bar{1}11$	79 48	79 22	2	78 53 — 79 51
$dm'' = 11\bar{1}:\bar{1}10$	64 50	64 50	2	64 01 — 65 39
$um = 201:110$	62 33	62 37	4	62 33 — 62 43
$sm = \bar{2}01:110$	62 37	63 02	1	—

I cristalli sono incolori ma poco trasparenti. La faccia *c* è sempre predominante, le facce *d* sono quasi sempre curve e le altre *m*, *s*, *u*, ordinariamente molto piccole. Da un grandissimo numero di cristalli si poterono ottenere solo poche misure e tra loro non molto concordanti, quindi i valori angolari calcolati ed il rapporto assiale dedotto sono da ritenersi soltanto come approssimativi.

Piano degli assi ottici parallelo a (010). Sulla faccia *c* e quasi normalmente emerge uno degli assi ottici.

Confrontando questi dati cristallografici con quelli che si riferiscono all'acido ottenuto dal metilaspartico, ne risulta che l'acido di Wislicenus è diverso sia per l'abito dei cristalli, come per le costanti e per i caratteri ottici dal metilmalico da esso ottenuto.

Non rimaneva quindi che confrontarlo coll'acido α-metilmalico.

Acido α-metilmalico

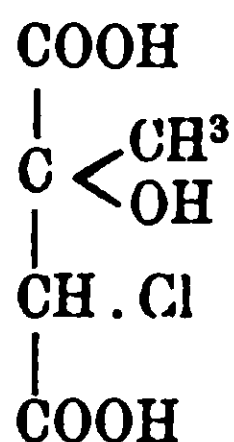
Avendo osservato che nella preparazione di questo acido, eseguita nel modo indicato da Carius ([1]) talvolta si formavano altre sostanze ([2]) ho modificato il processo con cui si ottiene, nel modo seguente:

Il clorocitramalato di bario ([3]), ottenuto facendo passare una corrente di cloro nel citraconato sodico (acido citraconico gr. 50, acqua litri 2) fino a che la soluzione comincia a intorbidarsi, e successivamente precipitato con acetato di bario, venne raccolto, fatto seccare nel vuoto (gr. 56) e quindi decomposto con la quantità calcolata di acido cloridrico diluito (gr. 11,5, calc. per il sale con $2H^2O$), scaldando a b. m. sino a che si scioglieva completamente.

([1]) Los. cit.

([2]) Facendo passare HCl gassoso nell'alcool che tiene in sospensione il clorocitramalato di bario, una gran parte dell'acido messo in libertà si trasformava nell'etere corrispondente. Un'altra volta l'acido clorocitramalico, ridotto con lo zinco a b. m. e precipitato con acetato di piombo, dette un sale che decomposto con idrogeno solforato, svaporato a consistenza sciropposa e cristallizzato dall'etere acetico fornì grandi cristalli di un acido fusibile anche ai 119°-120°, solidificabile ai 92°, ma che non è l'acido α-metilmalico, poichè cristallizza nel sistema rombico e richiede per la saturazione 3 mol. di HNaO.

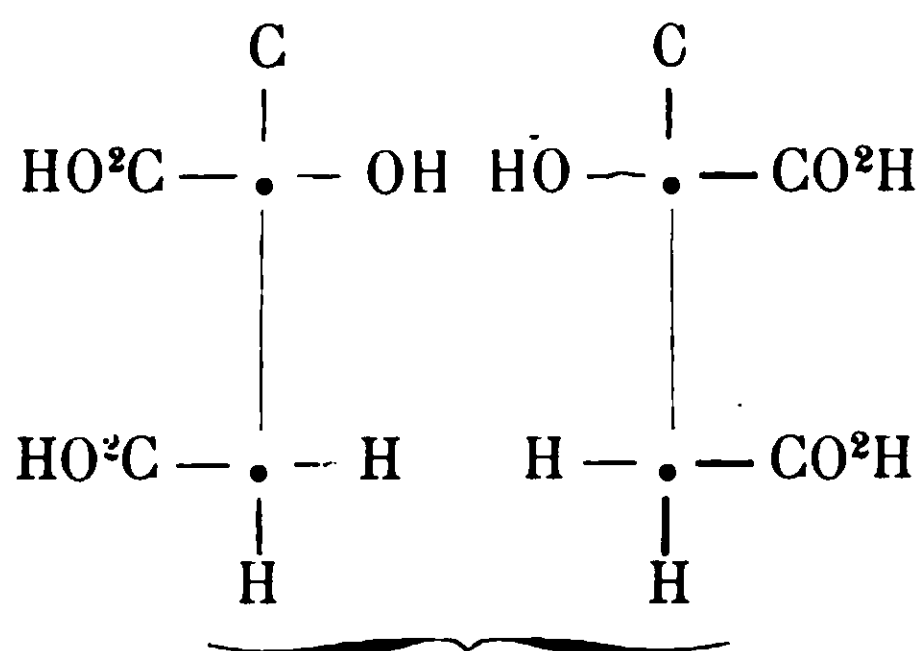
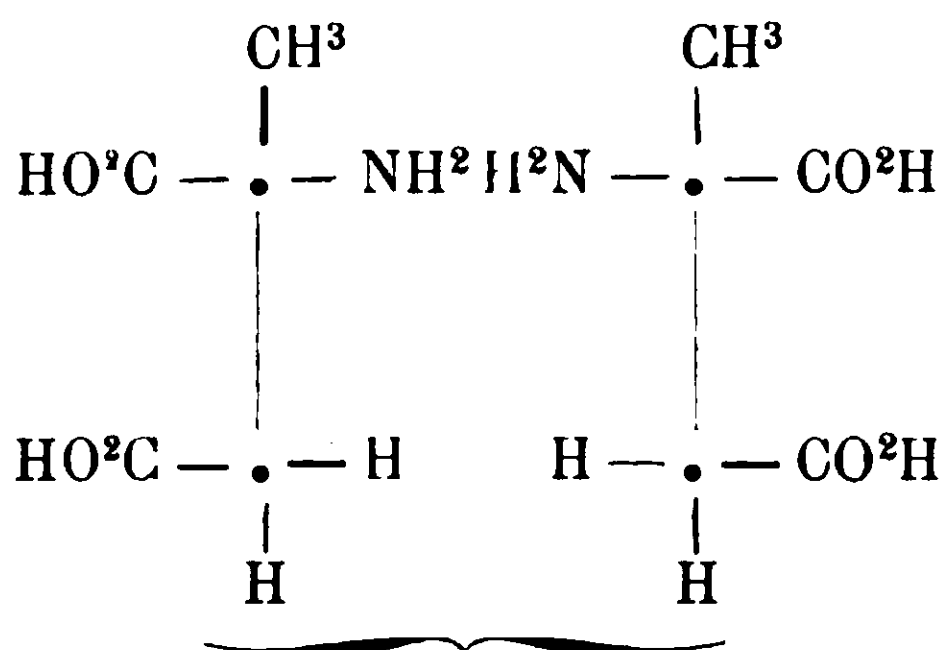
([3]) Gottlieb. Ann. 160, 101.

La soluzione, seccata nel vuoto in una capsula piana, fornì una polvere finissima (gr. 67) di acido clorocitramalico e cloruro baritico, che venne esaurita con' etere in un estrattore di Soxhlet. La soluzione eterea, distillata, abbandonò l' acido monoclorocitramalico:

in bei cristalli incolori fus. dai 138° ai 140° (gr. 26) che vennero disciolti in 10 volte il loro peso di acqua e addizionati con zinco granulato (14 gr.) ed in seguito anche con un po' di acido cloridrico.

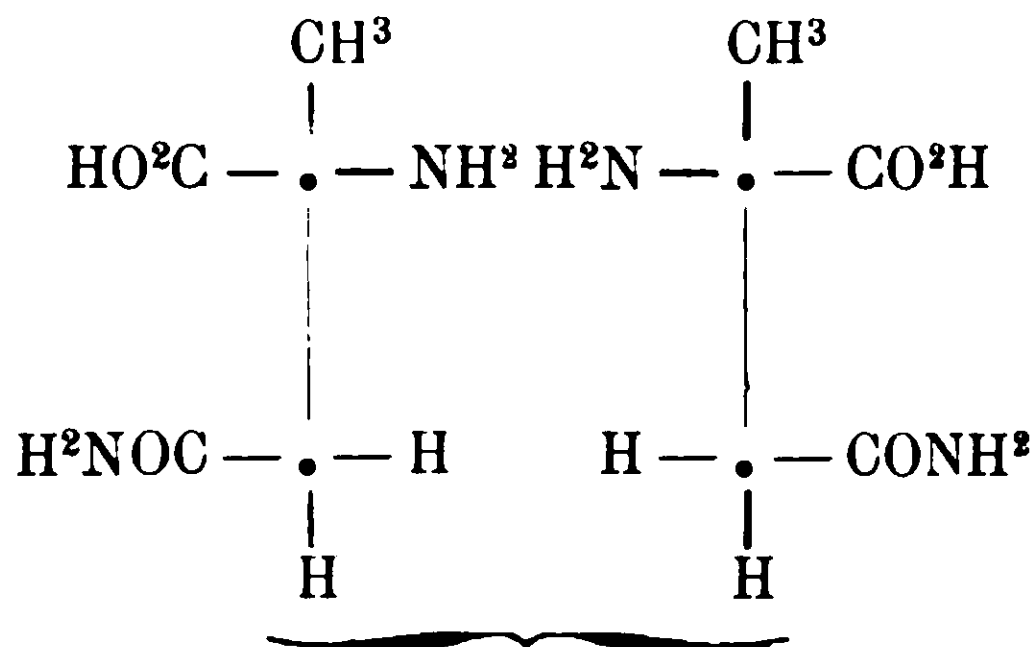
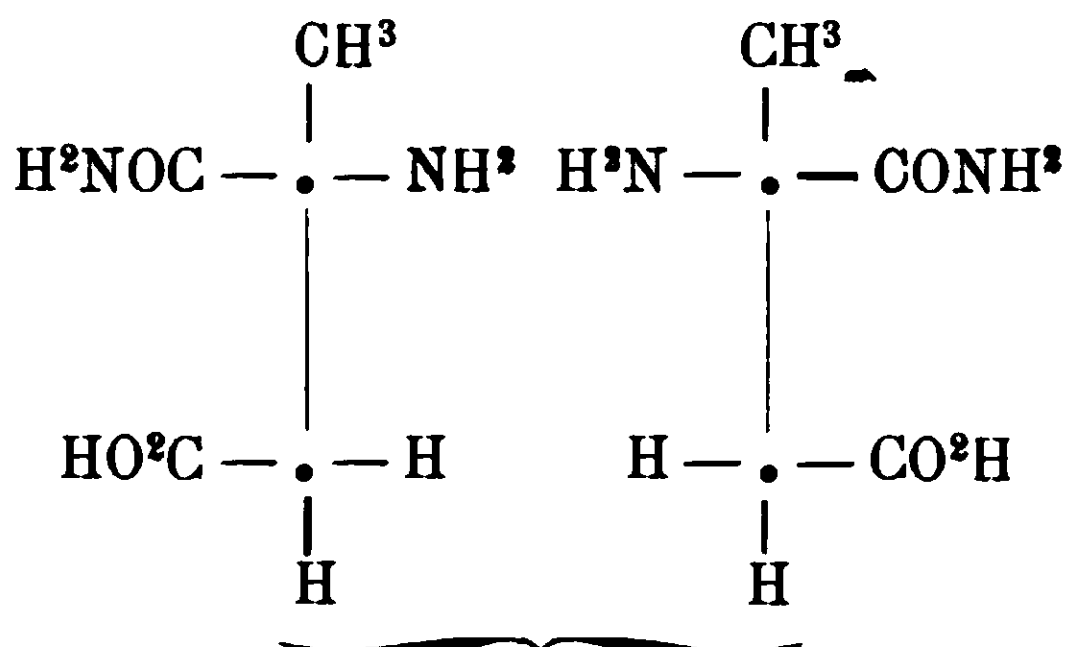
Dopo 3 o 4 giorni si filtrò, si concentrò a b. m. e si precipitò con alcool l'α-metilmalato di zinco, che si purificò sciogliendolo nuovamente nell'acqua e riprecipitandolo ancora con alcool.

Da questo sale (gr. 23,5), coll'idrogeno solforato, si ottenne una soluzione acquosa di acido α-metilmalico, che, concentrata a consistenza sciropposa, si rapprese, appena soffregata, in una massa cristallina, la quale seccata nel vuoto, (gr. 13) e cristallizzata dall'etere acetico anidro, fornì cristalli isolati, fusibili ai 118°-119° e identici, nel confronto cristallografico e per ogni altro riguardo, con quelli dell'acido metilmalico ottenuto dall'acido metilaspartico.

Rimane così indubbiamente dimostrato che l'acido proveniente dal metilaspartico e dalla metilasparagina, è l' α-metilmalico (2-metil-2-butanoldiacido) e che contiene perciò *il metile ed il gruppo amminico attaccati allo stesso atomo di Carbonio*, diventato così *asimmetrico.*

Ma essendo anche otticamente inattivo, ne viene che la sua costituzione non potrà essere rappresentata che dallo schema *racemico :*

Allora l'acido *metilaspartico*, da cui l' α-metilmalico venne ottenuto, sarà :

E la metilasparagina proveniente dall' unione diretta dell' anidride citraconica coll' ammoniaca, non potrà avere che una delle due formolo seguenti :

I.

$$
\begin{array}{rcl@{\quad}rcl}
 & CH^3 & & & CH^3 & \\
 & | & & & | & \\
HO^2C - & \bullet & - NH^2 & H^2N - & \bullet & - CO^2H \\
 & | & & & | & \\
H^2NOC - & \bullet & - H & H - & \bullet & - CONH^2 \\
 & | & & & | & \\
 & H & & & H &
\end{array}
$$

II.

Ho già iniziato alcune ricerche per decidere quale di queste due formole le appartenga, non sembrandomi veramente dimostrata la (II) proposta dai proff. Körner e Menozzi (Atti Acc. Lincei, loc. cit); ma la soluzione del problema non è facile. Tentativi per stabilire la posizione dei due atomi di azoto coll'ipobromito sodico, secondo il metodo di Hoffmann ([1]), hanno dato finora *bibromoacetammide* in bei cristalli fusibili dai 155^0 ai 156^0, come nel caso dell'asparagina ordinaria ([2]).

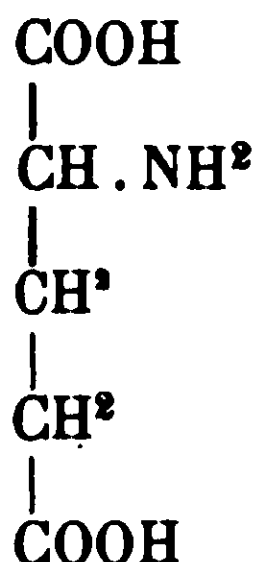
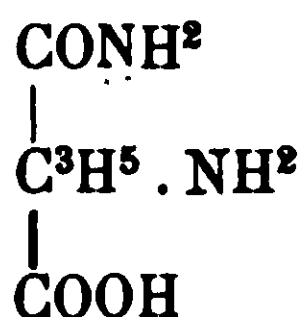
Questo risultato, ma sopratutto l'identità della reazione con cui dalla anidride maleica e citraconica si hanno rispettivamente l'asparagina e la metilasparagina, parlerebbe in favore della identità di costituzione di queste due sostanze.

Ora, avendo io dimostrato che nelle asparagine naturali i due gruppi NH^2 sono separati da un atomo di carbonio ([3]), non è effetto improbabile che anche nella metilasparagina questi abbiano la stessa posizione e che perciò le appartenga la formola I, ma certamente qui è necessaria una più diretta dimostrazione.

Aggiungo che di amminoderivati analoghi ai descritti in questa Nota, contenenti 5 atomi di carbonio, si conoscono: l'acido glutammico (amminoglutarico), ottenuto dalla caseina e dalla mucedina:

([1]) Ber. XIV, 2725; XV, 407, 752, 762; XVII, 1406; XVIII, 2737; XIX, 1822.

([2]) Guareschi, Azione degli alogeni sull'asparagina. Gazz. chim., VI, 375.

([3]) Gazz. chim., XVIII, 457.

noto nelle sue tre stereoisomerie e la corrispondente monoammide o *glutammina:*

che si trova così sparsa nelle piante, insieme alle asparagine.

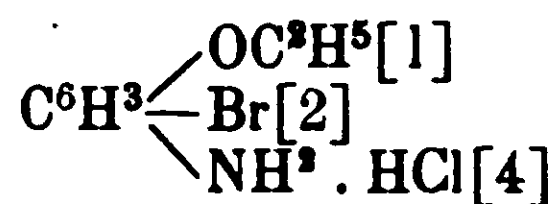
Però in questi composti gli atomi di carbonio sono disposti in catena rettilinea, non ramificata come in quelli ottenuti dall'anidride citraconica, è non sarebbe forse privo di interesse ricercare se anche questi ultimi possono aversi nella decomposizione degli albuminoidi o se, a somiglianza delle anidridi poliaspartiche, possono fornire coll'urea o con altri composti azotati, sostanze che hanno reazioni comuni colle proteine.

II.

Sopra una reazione colorata del legno;

nota di ARNALDO PIUTTI.

Durante il mio lavoro sulla bromo pirantina (1) ho avuto occasione di osservare che il cloridrato della o-Br-fenetidina:

$$C^6H^3 \begin{cases} OC^2H^5[1] \\ Br[2] \\ NH^2 . HCl[4] \end{cases}$$

(1) Ber. Chem. Gesel. XXX, 1170 — Gazz. Chim. XXVII, 182 — Atti Ist. Incoragg., IV serie., vol. X, n. 5.

tinge fortemente io giallo il legno, mentre non ha alcuna azione sul celluloso, sopra le fibre tessili ordinarie (lino, seta, cotone, lana), sulla chitina e sulla cheratina.

Questa colorazione può servire perciò a scopo diagnostico e permette sino ad un certo punto di apprezzare la quantità di pasta di legno aggiunta alla carta, quando si facciano saggi di confronto o scale cromatiche con carte di cui sia noto il contenuto in legnoso ed in ogni caso serve a distinguere fra due o più campioni quale contenga una maggior quantità di pasta di legno.

Questa reazione appartiene veramente al *legnoso*, poichè questo la dà colla stessa intensità anche dopo esser stato ripetutamente esaurito con i diversi solventi.

Anche i residui dell' evaporazione di questi solventi si colorano più o meno in giallo col reattivo, ma nelle successive estrazioni sempre più debolmente, di guisa che si può avere legnoso al quale i detti solventi non tolgono più sostanze colorabili col reattivo e che fornisce nondimeno con esso sempre la medesima colorazione gialla.

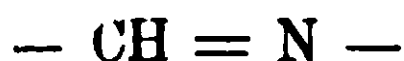
Questa proprietà del cloridrato di o-Br-fenetidina di tingere il legno è comune a tutte le sostanze del gruppo su cui ho potuto sperimentare, cioè è data anche dai cloridrati di o-Br-anisidina, orto, e para ammidofenolo, p-anisidina, p-fenetidina, nonchè da altri sali delle stesse basi ed è probabile che sia data dagli ammidofenoli in genere poichè ho visto che la forniscono anche i cloridrati del m- e p-fenilammidofenolo (m- e p-ossidifenilammina).

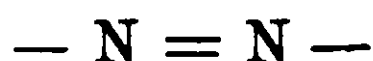
Per quanto ho potuto riscontrare nella letteratura che ho a mia disposizione, non ho trovata riportata da altri questa reazione. Sono bensì molto note le colorazioni che dà il legno con altre sostanze, per es., la colorazione rosso-violetta che fornisce colla dimetil-p-fenilendiammina (Wurster) e colla soluzione cloridrica di floroglucina [1]; la colorazione gialla che dà col cloridrato di naftilammina, di anilina, ecc. e quella rossa col pirrolo; ma di che natura sieno i composti colorati che qui si formano e da quale gruppo del legnoso la reazione dipenda non si è potuto sin qui stabilire, trattandosi di composti che non è stato sino ad ora possibile di avere allo stato di purezza.

(1) Wiesner, Dingl. pol., I. 227, 397.

La supposizione che questa colorazione dipende da una reazione aldeidica del legnoso sarebbe avvalorata dal fatto che le aldeidi si combinano molto facilmente con gruppi NH^2 e danno cogli ammidofenoli composti colorati in giallo.

Infatti i composti ottenuti da Haegele [1] per azione del p- ed o-ammidofenolo colle aldeidi benzoica, salicilica, anisica e cinnamica; i composti della fenetidina coll'aldeide salicilica [2] e m-metossisalicilica [3], gentisinica [4], protocatechica [5], metilprotocatechica (vanillina) [6] e dimetilprotocatechica [7], nonchè quelli recentissimi di Rogow [8] sulla condensazione del piperonal, della vanillina ed aldeide protocatechica con p-ammidofenol e p-anisidina, sono tutti più o meno fortemente colorati in giallo per la presenza del gruppo:

$$- CH = N -$$

che come il suo analogo:

$$- N = N -$$

è un cromoforo giallo.

Ed egualmente si può osservare che la stessa colorazione violetta fornisce che la soluzione cloridrica di floroglucina col legnoso esaurito dai solventi, si ottiene anche colle aldeidi, anzi nel caso della vanillina le due sostanze sono reattivi sensibilissimi una dell'altra [9]. Per quanto però queste osservazioni parlino in favore della presenza di gruppi aldeidici nel *legnoso*, pure questa attende sempre una più diretta conferma dai fatti.

---

(1) Ber. XXV, 2758.
(2) Gesellsch. für chem. Ind. Basel D. B. P. 79857.
(3) H. Baum, Richiesta di pat., 19, 8, 94.
(4) " " 31, 8, 94.
(5) C. Goldschmidt, D. R. P. 92756.
(6) " " 92757.
(7) " " 92757.
(8) Bert. XXXI, 175.
(9) Lindt, Zeitsch. für wiss. Mikrosk. 2, 495.

III.

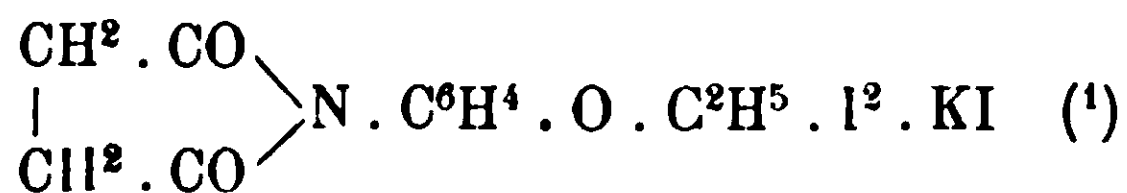
I. Sopra il reattivo di Piutti per gli alcaloidi

(DERIVATO IODURATO DELLA *p*-ETOSSIFENILSUCCINIMIDE)

nota del dottor GUIDO SIMONCELLI.

In un lavoro sull'azione di anidridi ed acidi bibasici sopra il *p*-amidofenol ed eteri corrispondenti, pubblicato nei Rendiconti di questa Accademia (1893, fase. 3°), il prof. A. Piutti dette una prima notizia sopra composti iodurati, che si ottengono quando si trattano alcune immidi con iodio e ioduro di potassio, disciolti nell'acido acetico; aggiungendo, che siffatti derivati iodurati sono reattivi generali sensibilissimi degli alcaloidi.

Più tardi egli descrisse questi composti iodurati (Gazzetta chimica, t. XXV, pag. 518), ed affidò a me l'incarico di studiare il modo di agire del derivato iodurato della *p*-etossifenilsuccinimide:

$$\begin{matrix} CH^2 . CO \\ | \\ CH^2 . CO \end{matrix} \!\!> N . C^6H^4 . O . C^2H^5 . I^2 . KI \quad (^1)$$

sopra alcuni alcaloidi, valutandone inoltre il grado di sensibilità, in confronto con altri reattivi iodurati, come quello di Bouchardat e di Selmi.

Avanti tutto mi occupai di stabilire, se il precipitato formato dal composto iodurato dalla *p*-etossifenilsuccinimide cogli alcaloidi fosse uguale o diverso da quello formato dai reattivi anzidetti; o se rinchiudesse anche la immide sostituita.

Per decidere la questione, venne preparata una soluzione titolata di gr. 9,4482 del derivato iodurato della *p*-etossifenilsuccinimide in 250 cm.^{3} di acido acetico glaciale (soluz. A); ed un'altra solu-

[1] Questo composto viene preparato dalla Farbwerke vorm: Meister Lucius et Brüning di Höchst a/M., e fu chiamato anche Imidiod (Journ. Pharm. de Liège et Revue des Fiandres) nelle sue applicazioni come antisettico.

zione (soluz. B) di ioduro di potassio iodurato KI . I^2, fatta io modo, che nello stesso volume di 250 $cm.^3$ di acido acetico glaciale fossero contenuti tanto I e KI, quanto ve ne sono nella soluzione **A**, cioè gr. 2,797 di I e gr. 1,8279 di KI.

Parimenti venne preparata una soluzione acetica di bisolfato di chinina, contenente gr. 5,4796 di alcaloide in 100 $cm.^3$ di acido acetico.

Poste le due soluzioni acetiche iodurate in due burette, si fecero cadere, a poco a poco, sopra una eguale quantità della soluzione acetica di bisolfato di chinina (40 $cm.^3$), contenuta in due provette a piede. Nell'uno e nell'altro caso si ebbe da principio un precipitato rosso fugace con colorazione gialla del liquido, poi un precipitato rosso-mattone, che diventava in breve cristallino, bruno, con riflessi verdi, e sempre più abbondante per le successive addizioni di liquido. Per la completa precipitazione della chinina furono impiegati $cm.^3$ 48,70 del reattivo Piutti, e $cm.^3$ 48,52 della soluzione acetica di ioduro di potassio iodurato.

I due precipitati, raccolti separatamente, lavati con poco acido acetico, seccati e ridotti in polvere, si mostrarono anche di eguale apparenza. Però dalla evaporazione dei rispettivi liquidi filtrati si ottennero residui di diverso aspetto, secondo la loro provenienza. Nel trattamento con acqua, quello che proveniva dal reattivo Piutti, fornì numerose scaglie cristalline; da quello invece, che derivava dal ioduro di potassio iodurato, non si ebbe residuo insolubile.

La soluzione alcoolica calda delle scaglie cristalline fornì col raffreddamento cristalli aghiformi, corrispondenti prossimamente in peso alla quantità di *p*-etossifenilsuccinimide, esistente nel reattivo iodio-iodurato organico.

	trovata	calcolata
p-etossifenilsuccinimide	gr. 0,88	gr. 0,94

Inoltre l'aspetto, il punto di fusione ai 155°, il modo di comportarsi con acido cloridrico e potassa di tale sostanza, ricristallizzata da diversi solventi, lo stesso confronto con un campione di *p*-etossifenilsuccinimide dimostravano, che si trattava effettivamente di essa, e che ne era superflua ogni ulteriore analisi.

Il reattivo Piutti agisce quindi sull'alcaloide, senza che la *p*-etos-

sifenilsuccinimide precipiti insieme con esso: questa si ritrova anzi indecomposta nella soluzione acetica.

Ho potuto avere la riprova di questo comportamento, analizzando il precipitato, fornito dal ioduro iodurato organico colla chinina, il quale era anche identico al precipitato, prodotto dal ioduro iodurato, come è dimostrato dalle seguenti determinazioni:

DETERMINAZIONE DELLO IODIO LABILE CON IPOSOLFITO DI SCOIO $\frac{N}{10}$

USANDO COME INDICATORE LA SALDA DI AMIDO.

	Sostanza	$Na^2S^2O^3\frac{N}{10}$	I corrisp.	I %
1.	gr. 0,2125, proveniente dalla precipitazione col reattivo Piutti	cm.³ 4,02	gr. 0,051	gr. 24,03
2.	gr. 0,1513, proveniente dalla precipitazione col ioduro di potassio iodurato	» 2,78	» 0,034	» 23,10

DETERMINAZIONE DELLO IODIO TOTALE, ALLO STATO DI AgI.

	Sostanza	AgI otten.	I corrisp.	I %
1.	gr. 0,4023, proveniente dalla precipitazione col reattivo Piutti	gr. 0,283	gr. 0,153	gr. 38,06
2.	gr. 0,3896, proveniente dalla precipatazione col ioduro di potassio iodurato	» 0,2686	» 0,145	» 37,26

Questi composti iodurati somigliano a quelli di bello aspetto e di costituzione molto complessa, descritti da Herapath, e da lui chiamati *iodosolfati di alcaloidi cinconici.*

Stabilito dunque, che il reattivo Piutti si comportava colla chinina, come una soluzione di ioduro di potassio iodurato $KI \cdot I^2$, si trattava di vedere, se anche la sensibilità delle reazioni fosse stata la stessa; e quale poi fosse di confronto coi reattivi Bouchardat e Selmi, che non contengono quelle proporzioni di iodio, di ioduro di potassio o di acido iodidrico. Evidentemente la maggiore o minore sensibilità di questi stà in correlazione colla loro composizione. Vennero perciò preparati:

1. *Reattivo corrispondente al reattivo Piutti* — In questo la quantità di iodio e di ioduro di potassio, sciolti in acido acetico, è uguale a quella del derivato iodio-iodurato organico.

2. *Reattivo Bouchardat,* preparato con 5 p. di iodio, 10 p. di ioduro di potassio e 100 p. di acqua.

3. *Reattivo Selmi*, preparato secondo la formola, data dall'autore.

Gli alcaloidi, sui quali ho sperimentato, furono la *chinina* e la *brucina*, di cui si prepararono diverse soluzioni, distinte coi numeri 1, 2, 3, 4. La prima soluzione, con opportune diluzioni con acqua, servì di base alla preparazione delle altre; si ottennero così attenuazioni abbastanza forti, come è indicato nella seguente tabella.:

Soluzione	Chinina	1 cm.^{3} contiene di alcaloide in mgr.	Soluzione	Brucina	1 cm.^{3} contien di alcaloide in mgr.
N. 1	gr. 5,4796 di bisolfato di chinina in 100 cm.^{3} di acido acetico acquoso.	54,796	N. 1	gr. 0,4714 di acetato di brucina in 100 cm.^{3} di acido acetico acquoso.	4,714
. 2	gr. 0,0054796 in 100 cm.^{3} di acido acetico acquoso.	0,054796	N. 2	gr. 0,004714 in 100 cm.^{3} di acido acetico acquoso.	0,04714
N. 3	gr. 0,00054796 in 100 cm.^{3} di acido acetico acquoso. (La soluzione è priva di fluorescenza, contrariamente alle precedenti).	0,0054796	N. 3	gr. 0,0004714 in 100 cm.^{3} di acido acetico acquoso.	0,004714
N. 4	gr. 0,000109592 in 40 cm.^{3} di acido acetico acquoso.	0,002739			

Di ognuna delle sopradette soluzioni si presero costantemente 10 cm.^{3} per ciascheduna prova, che si effettuava nel modo seguente:

In tubi d'assaggio dello stesso calibro e ben secchi, contenenti ognuno 10 cm.^{3} della soluzione acquoso-acetica dell'alcaloide, si sono versati, goccia a goccia, successivamente i diversi reattivi, ed in quantità eguali, arrestandosi, appena che il fenomeno si mostrava evidente.

I risultati ottenuti vengono riportati nel quadro seguente:

Soluzioni	Sensibilità	Reattivo Piutti	KI . I²	Reattivo Bouchardat	Reattivo Selmi
Bisolfato di chinina					
Soluzione N. 2	$\frac{1}{18249}$	2 g.e = Precip.to giallo-rosso, solubile.	2 g.e = Precip.to giallo-rosso, sol.	2 g.e = Precip.to rossastro stabile.	2 g.e = Precip.to rossastro stabile.
		4 g.e = Precip.to rossastro, stabile.	4 g.e = Precip.to rossastro, stabile.		
» N. 3	$\frac{1}{182495}$	8 g.e = Notevole intorbidamento rossastro.	8 g.e = Debole intorbid. bianoo.	8 g.e = Lieve intorbidamento.	8 g.e = Lieve intorbidamento.
» N. 4	$\frac{1}{364990}$	8 g.e = Intorbidamento.	8 g.e = In princ. niente, dopo poco lieve intorbidamento.	Il liquido rimane trasparente.	Liquido trasparente.
Acetato di brucina					
Soluzione N. 2	$\frac{1}{21213}$	5 g.e = Precip.to giallo-rosso.	5 g.e = Precip.to giallo-rosso.	5 g.e = Intorbid. rossastro.	5 g.e = Intorbidamento rossastro.
» N. 3	$\frac{1}{212132}$	30 g.e = Intorbidamento.	30 g.e = Leggero intorbidamento.	30 g.e = Liquido traspa-rente.	30 g.e = Liqido trasparento.

Da queste esperienze, ripetute molte volte, risulta che il reattivo più sensibile per i due alcaloidi studiati è la *soluzione acetica del derivato iodurato della* p-*etossifenilsuccinimmide;* e molto prossimo ad esso è il ioduro di potassio iodurato, preparato negli stessi rapporti fra iodio e ioduro di potassio.

I reattivi di Boucbardat e di Selmi si addimostrano invece meno sensibili, e la ragione, forse, dipende da che in essi le proporzioni di iodio e ioduro di potassio o iodio ed acido iodidrico, non corrispondono ad una formola ben definita, come nel caso del reattivo Piutti; per cui restando un eccesso dell'uno e dell'altro corpo, in questo è un poco solubile il precipitato formato coll'alcaloide.

Senza azzardare però nessuna ipotesi sulle ragioni per cui riesce più sensibile il reattivo del prof. Piutti, che sembra anzi più sensibile (come nel caso della chinina), dello stesso ioduro di potassio iodurato corrispondente ($KI . I^2$), stà il fatto di questa maggiore sensibilità, molto preziosa per la ricerca di tenuissime quantità di alcaloidi, e nello stesso tempo della grande facilità di preparazione del reattivo stesso.

Il reattivo Piutti si può conservare allo stato solido, e, quando occorra, discioglierlo nell'acido acetico; al contrario la preparazione degli altri due reattivi, specie quello di Selmi, richiede speciali diligenze, e talvolta avviene, che tali reattivi subiscono col tempo parziali alterazioni, per cui non si possono adoperare.

IV.

II. Sopra il reattivo di Piutti per gli alcaloidi

(DERIVATO - JODURATO DELLA *p* - ETOSSIFENILSUCCINIMMIDE)

nota di NINO SCARPITTI.

In continuazione delle ricerche iniziate dal Dott. G. Simoncelli sopra la sensibilità del derivato-jodurato della *p*-etossifenilsuccinimmide, come reattivo degli alcaloidi, in confronto di altri già noti reattivi jodurati (Bouchardat, Selmi), il Prof. Piutti m'incaricava di estenderle ad un numero più grande di alcaloidi, specialmente naturali, e nello stesso tempo di verificare accuratamente,

so la sensibilità del suo reattivo fosse maggiore od eguale a quella di una soluzione di jodio nel joduro di potassio corrispondente alla formola $KI \cdot I^2$, cioè nelle proporzioni in cui jodio e joduro potassico si trovano nel suo stesso reattivo.

Riferisco in questa Nota molto brevemente le esperienze fatte.

Gli alcaloidi presi in esame sono stati i seguenti:

1	Atropina	9	Idrastina
2	Cbinidina	10	Morfina
3	Cinconidina	11	Narcotina
4	Cinconina	12	Nicotina
5	Cocaina	13	Papaverina
6	Codeina	14	Sparteina
7	Coniina	15	Stricnina
8	Daturina	16	Veratrina

Essi vennero forniti, come prodotti purissimi, dalla casa E. Merck di Darmstadt.

Ecco il procedimento seguito nei saggi di confronto:

Quantità esattamente pesate di ciascun alcaloide venivano disciolte in acido acetico glaciale, diluendo poi le soluzioni con acqua distillata fino a volume noto, in palloni graduati ai 15°. Queste soluzioni primitive, fatte in un rapporto variabile da 1,6 a 5,3 di alcaloide in 100 p. di solvente, venivano in seguito progressivamente diluite con volumi conosciuti di acqua distillata fino ad ottenere una soluzione *limite*, cioè capace di dare ancora una reazione sensibile con uno dei sudetti reattivi.

Le reazioni comparative si eseguivano in una serie di tubi di assaggio, di uguale capacità, contenenti eguali volumi delle soluzioni titolate dei diversi alcaloidi, aggiungendo a ciascun tubo la stessa quantità di reattivo, e notando infine accuratamente i fenomeni osservati.

Nella supposizione poi che il jodo-derivato organico in soluzioni acquoso-aceticbe molto diluite, subisse una parziale decomposizione, avevo cura di eseguire sempre una prova comparativa del reattivo con acqua distillata, specie, quando il limite di sensibilità era quasi raggiunto, per non attribuire l'intorbidamento osservato ad una separazione di materia organica, piuttosto che alla reazione dell'alcaloide.

Ho riunito i risultati ottenuti nel seguente quadro, in cui espongo, delle numerose osservazioni fatte, soltanto:

1° le reazioni positive cui i quattro reattivi danno luogo sopra le soluzioni di diversi alcaloidi ad un grado di concentrazione tale, che permetta di paragonarne l'intensità;

2° le reazioni eseguite ad un grado di concentrazione, che, mentre riescono nettamente positive col reattivo Piutti, sono assolutamente negative con gli altri tre.

Per maggiore semplicità e per non dare cifre con troppi decimali ho preso come unità di peso il milligrammo riferito ad 1 $cm.^3$ di soluzione acquoso-acetica.

TAVOLA I.

indicante la sensibilità di volumi uguali dei quattro reattivi in esame con soluzioni acquoso-acetiche dei diversi alcaloidi

Alcaloide	Titolo della solnzione in 1 cm.³	REATTIVO				Limite di sensibilità pel reattivo Piutti
		Piutti	KI . I²	Bouchardat	Selmi	
1 Atropina	mgr. 0,0195	con molte gocce notevole intorbidamento	come per il reattivo Piutti	come per il reattivo Piutti	come per il reattivo Piutti	
	mgr. 0,00975	con molte gocce leggiero intorbidamento	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	1 : 102564
2 Chinidina	mgr. 0,0214	3 gocce: precipitato rosso earnicino più gocce: non anmenta	2 gocce: leggiero intorbidamento rosso carnicino più gocce: non aumenta	2 gocce: intorbidamento bruno più gocce: non aumenta	3 gocce: leggtero intorbidamento più gocce: non aumenta	
	mgr. 0,00107	20 gocce: leggiera opalescenza dopo molto tempo	nessun intorbidamento	nessnn intorbidamento	nessnn interbidamento	1 : 934578

3 Cinconidina	mgr. 0,0168	**3 gocce: notevole intorbidamento** **6 gocce: precipitato sensibile rosso carnicino**	**6 gocce: intorbidamento sensibilissimo** **8 gocce: precipitato abbastanza notevole rosso carnicino**	15 gocce: intorbidamento	**6 gocce : leggierissimo intorbidamento**	
	mgr. 0,00084	leggiera opalescenza	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	1 : 1190576
4 Cinconina	mgr. 0,0199	1 goccia : leggiera opalescenza 2-10 gocce : precipitato notevole rosso carnicino	come per il reattivo Piutti	come per il reattivo Piutti precipitato rosso mattone	**1 goccia: leggierissima opalescenza e fluorescenza** **2-10 gocce : precipitato notevole bruno verdastro**	
	mgr. 0,00199	20 gocce : leggerissimo intorbidamento più gocce: non aumenta	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	1 : 502512

Alcaloide	Titolo della soluzione in 1 cm.^{3}	REATTIVO				Limite di sensibilità pel reattivo Piutti
		Piutti	KI . I^2	Bouohardat	Selmi	
5 Cocaina	mgr. 0,0241466	con molte gocce: notevole intorbidamento	come per il reattivo Piutti	come per il reattivo Piutti	come per il reattivo Piutti	
	mgr. 0,00120733	leggiero intorbidamento superiore a quello ottenuto coll'acqua distillata	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	nezsun intorbidamento	1 : 828274
6 Codeina	mgr. 0,01845	con molte gocce: notevole intorbidamento	come per il reattivo Piutti	come per il reattivo Pintti	come per il reattivo Piutti	
	mgr. 0,009225	con molte gocce: leggiero intorbidamento	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	1 : 108400

7 Conina	mgr. 0,02388	5 gocce: intorbidamento 6 gocce: precipitato	eome per il reattivo Piutti	intorbidamento	intorbidamento	
	mgr. 0,002388	leggiero intorbidamento dopo un pò di tempo	dopo molto tempo leggiera opalescenza	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	1 : 418760
8 Daturina	mgr. 0,0202	30 gocce: visibile intorbidamento rossiccio più gocce: si discioglie	come per il reattivo Piutti	8 gocce: leggiero precipitato con lieve fluorescenza più gocce: il precipitato si discioglie	intorbidamento	
	mgr. 0,00134	lievissima opalescenza, che supera di poco quella ottenuta con la semplice acqua distillata	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	1 : 746268

Alcaloide	Titolo della soluzione in 1 cm.^{3}	REATTIVO				Limite di sensibilità pel reattivo Piutti
		Piutti	KI . I^2	**Bouchardat**	**Selmi**	
9 Idrastina	mgr. 0,00176	6 gocce: intorbidamento sensibile, che aumenta dopo un pò di tempo	10 gocce: intorbidamento sensibile con leggiera fluorescenza	4 gocce: intorbidamento solubile in eccesso di reattivo con fluorescenza	2 gocce: intorbidamento solubile in eccesso di reattivo	
	mgr. 0,00586	leggiera opalescenza dopo parecchio tempo	come per il reattivo Piutti	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	1 : 170648
10 Morfina	mgr. 0,216	5 gocce: precipitato rosso scuro abbondante	come per il reattivo Piutti	1-5 gocce: precipitato solubile dopo un poco di tempo	1-5 gocce: precipitato bruno verdastro	
	mgr. 0,0108	30 gocce: leggiera opalescenza	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	1 : 92592

11 Narcotina	mgr. 0,0238	1-2 gocce: precipitato solubile 3 gocce: precipitato stabile rosso mattone più gocce: aumenta	1 goccia: precipitato solubile 2-3 gocce: precipitato stabile rosso mattone più gocce: si ridiscioglie	1 goccia: intorbidamento 2-15 gocce: il precipitato aumenta con fluorescenza più gocce: si discioglie	2 gocce: precipitato tenuissimo rosso bruno solubile in eccesso di reattivo	
	mgr. 0,00119	dopo molto tempo lieve opalescenza di poco superiore a quella ottenuta con l'acqua distillata	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	1 : 840336
12 Nicotina	mgr 0,05372	5 gocce: precipitato solubile 6 gocce: precipitato stabile rosso bruno	come por il reattivo Piutti	1 goccia: intorbidamento con fluorescenza 2 gocce: precip. rosso bruno	1 goccia: precipitato notevole rosso bruno	
	mgr. 0,002686	leggiero intorbidamento	leggiera opalescenza	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	1 : 372300

Alcaloide	Titolo della soluzione in 1 cm.³	REATTIVO				Limite di sensibilità pel reattivo Piutti
		Piutti	KI.I	Bouchardat	Selmi	
13 Papaverina	mgr. 0,0182	2 gocce: intorbidamento con legg. fluorescenza più gocce: leggiero precipitato	come per il reattivo Piutti	1 goccia: intorbidamento solubile in eccesso di reattivo e fluorescenza	1 goccia: intorbidamento solubile in eccesso di reattivo	
	mgr. 0,00364	con molte gocce: leggiera opalescenza	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	1 : 274725
14 Sparteina	mgr. 0,018	6 gocce: lieve intorbidamento più gocce: il precipitato aumenta	10 gocce. intorbidamento	3 gocce: lieve intorbidamento. Il precipitato si scioglie in parte in eccesso di reattivo	come per il reattivo Bouchardat	
	mgr. 0,0036	con molte gocce: dopo un pó di tempp leggiero intorbidamento	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	1 : 277777

15 Stricnina	mgr. 0,02606	1 goccia: precipitato solubile 2 gocce: precipitato stabile rossiccio più gocce: il precipitato aumenta	bidamento 2 gocce: l'intorbidamento aumenta 3 gocce: precipit. ross. più gocce: il precipitato aumenta	to giallo rossiccio 2 gocce: l'intorbidamento aumenta un poco 3-20 gocce: l'intorbidamonto non aumenta più	bidamento 2 gocce: l'intorbidamento aumenta 5-20 gocce: l'intorbidamento non aumenta più	
	mgr. 0,001303	20 gocce: leggiero intorbidamento più gocce: non aumenta	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	1 : 767458
16 Veratrina	mgr. 0,0172	con molte gocce: visibile intorbidamento	come per il reattivo Piutti	con molte gocce: leggiera opalescenza e fluoreseenza	come per il reattivo Bouchardat	
	mgr. 0,00172	con molte gocce: reazione appena sensibile dopo molto tempo in confronto con l'acqua distillata	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	nessun intorbidamento	1 : 581395

In base alle osservazioni riportate nella precedente Tavola, venne calcolata per ogni alcaloide il limite di sensibilità che corrisponde ad ognuno dei quattro reattivi, espresso dal rapporto in peso di ciascun alcaloide col volume di solvente nel quale è disciolto e col quale si può ancora constatare una reazione positiva. Fra le cifre ottenute venne inoltre fatto il rapporto, che rappresenta il grado di sensibilità di ogni reattivo paragonato col meno sensibile messo eguale ad 1. Questi dati sono riuniti nella seguente:

TAVOLA II.

del limite di sensibilità e rapporto di sensibilità fra i varii reattivi.

Reattivi		Piutti		Kl . I²		Bouchardat		Selmi	
N. d'ordine	Alcaloide	Limite di sensibilità 1 in	Rapporto di sensibilità	Limite di sensibilità 1 in	Rapporto di sensibilità	Limite di sensibilità 1 in	Rapporto di sensibilità	Limite di sensibilità 1 in	Rapporto di sensibilità
1	Atropina	102564	2	51282	1	51282	1	51282	1
2	Chinidina	934578	20	46728	1	46728	1	46728	1
3	Cinconidina	1190576	20	59523	1	59523	1	59523	1
4	Cinconina	502512	10	251256	5	251255	5	5025!	1
5	Cocaina	828274	20	41413	1	41413	1	41413	1
6	Codeina	108400	2	54200	1	54200	1	5420)	1
7	Coniina	418760	1	418760	1	41876	1	41876	1
8	Daturina	746268	15	49505	1	49505	1	49505	1
9	Idrastina	170648	3	170648	3	56818	1	56818	1
10	Morfina	92592	20	46296	10	4629	1	4629	1
11	Narcotina	840336	20	42016	1	42016	1	42016	1
12	Nicotina	372300	20	372300	20	18615	1	18615	1
13	Papaverina	274725	5	54945	1	54945	1	54945	1
14	Sparteina	277777	5	55555	1	55555	1	55555	1
15	Stricnina	767458	2	383729	1	38372	1	38372	1
16	Veratrina	581395	10	58139	1	58139	1	58139	1

Dall'insieme dei fatti esposti nelle precedenti Tabelle risulta:

1° che il derivato-jodurato della *p* etossifenilsuccinimmide è relativamente a quelli di Bouchardat e Selmi il reattivo più sensibile degli alcaloidi. Questa sensibilità in diversi casi è 20 volte più grande di quella dei reattivi suddetti;

2° questa sensibilità è effettivamente maggiore di ciò che appare dalla osservazione diretta, poichè le quantità di jodio e joduro potassico, contenute a parità di volume nel reattivo Piutti, sono molto minori di quelle degli altri reattivi.

Infatti:

			I	KI
1 c.c. del reattivo	Piutti	contiene gr.	0,011196 gr.	0,007317
„ „	Bouchardat	„ „	0,05	„ 0,10
„ „	Selmi	„ „	0,189	„ 0,123 di HI

3° che il reattivo jodo-jodurato (KJ . J^2) di titolo corrispondente al reattivo Piutti presenta un grado di sensibilità ad esso prossimo, ma in molti casi inferiore.

V.

Sui derivati maleinici di alcune ammine aromatiche; nota I di E. GIUSTINIANI.

In una precedente nota [1] descrissi in collaborazione col Prof. A. Piutti i derivati maleinici di alcune monoammine grasse e della benzilammina: la facilità con cui l'anidride maleica sciolta in etere, cloroformio o benzolo anidri, si addiziona a freddo colle ammine per dare gli acidi maleinammici sostituiti corrispondenti, mi fece estendere la reazione ad altre ammine aromatiche, principalmente allo scopo di ricercare un metodo più acconcio di preparazione delle maleinimidi sostituite che si ottengono in quantità relativamente piccola distillando, anche a pressione ridotta, i bimalati delle ammine o gli stessi acidi maleinammici sostituiti.

A quest'ultima categoria di composti appartengono, oltre gli acidi descritti nella nota sopra accennata, gli acidi maleinammico

[1] Gazz Chim. XXVI, p. 431.

e maleinalinico studiati e descritti da Anschütz (1) e da Anschütz e Wirtz (2), insieme al maleinanile ed alla dianilide maleica.

Io volli estendere la reazione alla p-toluidina ed alle due naftilammine onde avere una serie di acidi maleinammici provenienti da tipi diversi di monoammine, come punto di partenza per la ricerca di un metodo generale di preparazione delle immidi corrispondenti.

Era naturale ammettere che la eliminazione di una molecola di acqua dagli acidi maleinammici sostituiti potesse compiersi indipendentemente dall' azione diretta del calore, per mezzo cioè di disidratanti e fra questi del cloruro d' acetile, principalmente in vista delle ricerche di Anschütz e Bennert (3) e di Perkin (4) riguardo all' azione del cloruro d' acetile sull' acido fumarico. Questi autori, studiando i diversi prodotti di tale reazione, ammisero o che il cloruro d' acetilo agisca in presenza di acido acetico, formando in principio anidride acetica ed HCl che si addiziona all' acido fumarico dando acido monoclorosuccinico, capace a sua volta di essere trasformato nella rispettiva anidride dall' eccesso di CH_3COCl (Anschütz e Bennert); ovvero che il cloruro d'acetile, agendo direttamente sull' acido fumarico, lo trasformi in anidride maleica, dando acido acetico ed HCl, capace a sua volta di addizionarsi all' anidride per dare la cloroanidride succinica (Perkin).

A quanto mi consta, l' azione disidratante del cloruro d' acetile non venne finora applicata agli acidi maleinammici o fumarammici, e, quantunque non abbia ancora completato (più che altro per difetto di materiale) lo studio di tale reazione, credo opportuno di riferire intanto in tesi generale sui prodotti che finora ne ho ricavati e che ho potuto identificare con sostanze già descritte. Mi riserbo quindi in seguito una relazione completa dei prodotti ottenuti, corredata dei dati analitici relativi.

I fatti che intanto ho potuto rilevare, sono i seguenti:

1) Facendo agire a ricadere il cloruro d' acetile sugli acidi maleinammici sostituiti secchi, alla temperatura di ebollizione ed

(1) Berich. d. deutsch. chem. Ges. 20, 3214 b. — Liebig's Ann. 259, p. 137.
(2) Liebig's Ann. 239, p. 144.
(3) Berich. d. deutsch. chem. Ges. 15,640 a. — Liebig's Ann. 254, p. 155.
(4) Berich. d. deutsch. chem. Ges. 15,1072.

a pressione ordinaria si ha viva reazione con sviluppo di HCl e formazione di acido acetico.

2) Il prodotto della reazione evaporato a B. M., per eliminare gli acidi formatisi è parzialmente solubile in etere: il residuo insolubile, che rappresenta il prodotto principale della reazione, è la monoclorosuccinimmide sostituita corrispondente.

3) La porzione solubile in etere, dopo evaporazione del solvente, distillata a pressione ridotta, fornisce una piccola quantità della maleinimmide sostituita ed una maggior proporzione della diammide corrispondente, oltre un poco di acido maleico.

Sono arrivato a tali conclusioni preliminari, avendo ricavato dall' azione del cloruro d' acetile sull' acido maleinalinico di Anschütz i seguenti prodotti:

1) Un composto clorurato che all'analisi presenta la composizione $C_{10}H_8ClNO_2$ ed ha i caratteri generali delle immidi: questa sostanza decomposta a caldo con KOH alcoolica, si scinde in anilina e nel sale potassico di un acido, di cui i caratteri ed il punto di fusione (151-152^0) corrispondono all'acido monoclorosuccinico (Anschütz) [1].

2) Una piccola quantità di meleinanile fusibile a 87^0,5.

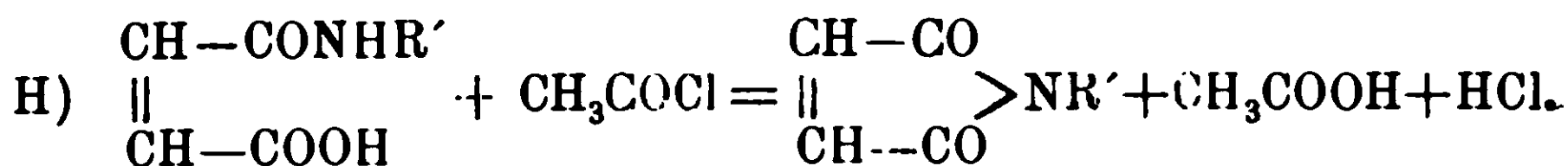
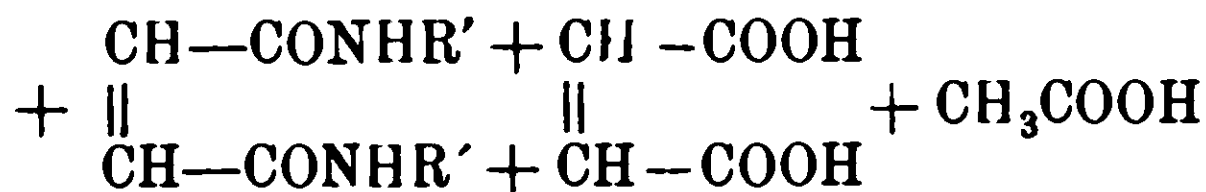
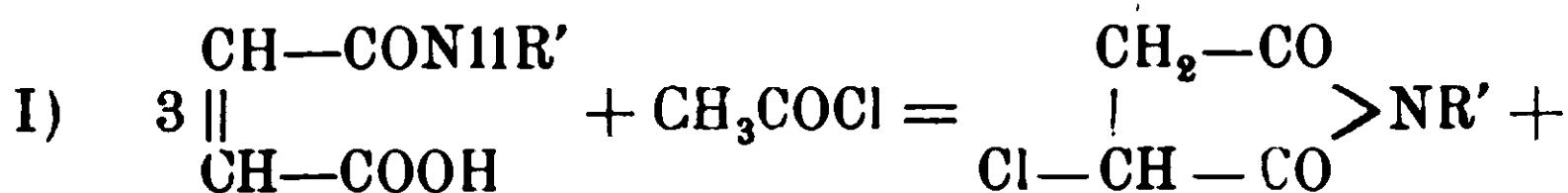
3) Dianilide maleica fusibile a 221^0.

4) Acido maleico.

Non avendo finora riscontrato la formazione di altre sostanze ed avendo già ottenuto risultati analoghi con gli acidi p-tolilmaleinammico e naftilmaleinammici, non è improbabile che l' azione del cloruro d' acetile sugli acidi maleinammici sostituiti possa rappresentarsi con le seguenti equazioni generali:

$$\text{I)}\quad 3\begin{array}{l}CH-CONHR'\\ \|\\ CH-COOH\end{array} + CH_3COCl = \begin{array}{l}CH_2-CO\\ |\\ Cl-CH-CO\end{array}\!\!>NR' +$$

$$+\begin{array}{l}CH-CONHR'\\ \|\\ CH-CONHR'\end{array} + \begin{array}{l}CH-COOH\\ \|\\ CH-COOH\end{array} + CH_3COOH$$

$$\text{II)}\quad \begin{array}{l}CH-CONHR'\\ \|\\ CH-COOH\end{array} + CH_3COCl = \begin{array}{l}CH-CO\\ \|\\ CH-CO\end{array}\!\!>NR' + CH_3COOH + HCl.$$

[1] Berich d. deutsch. chem. Ges. 15,642 a.

Mi riserbo però di confermare tale ipotesi dallo studio completo dei prodotti che il cloruro d'acetile dà con i varî acidi maleinammici che ho preparato.

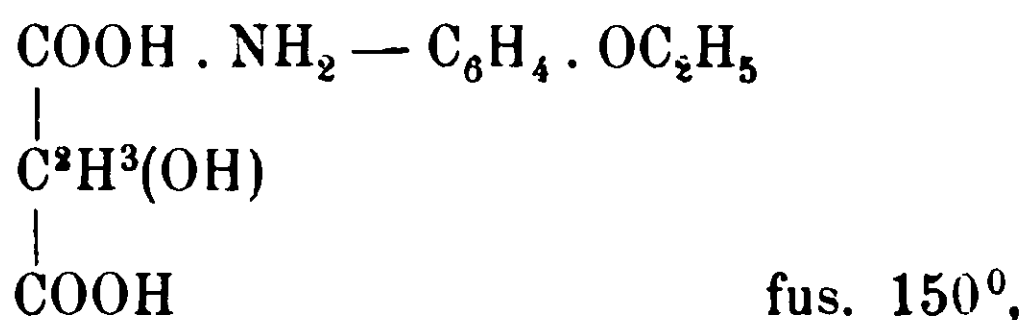
VI.

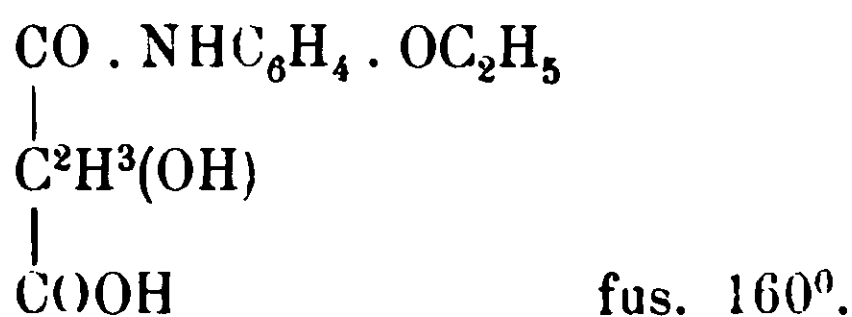
Azione dell' acido malico sul p-ammidofenetolo ;

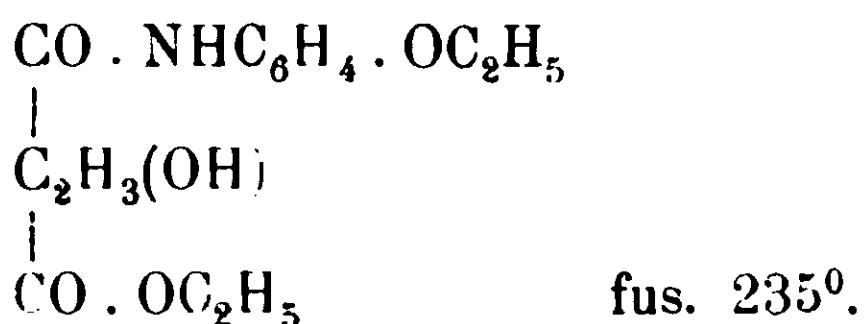
nota di G. CAMPANARO

In continuazione dei suoi lavori sopra l' azione degli acidi bibasici sugli ammidofenoli, il Prof. A. Piutti mi incaricava di studiare l' azione di un ossiacido bibasico sopra il p-ammidofenolo, scegliendo a questo scopo l' acido malico.

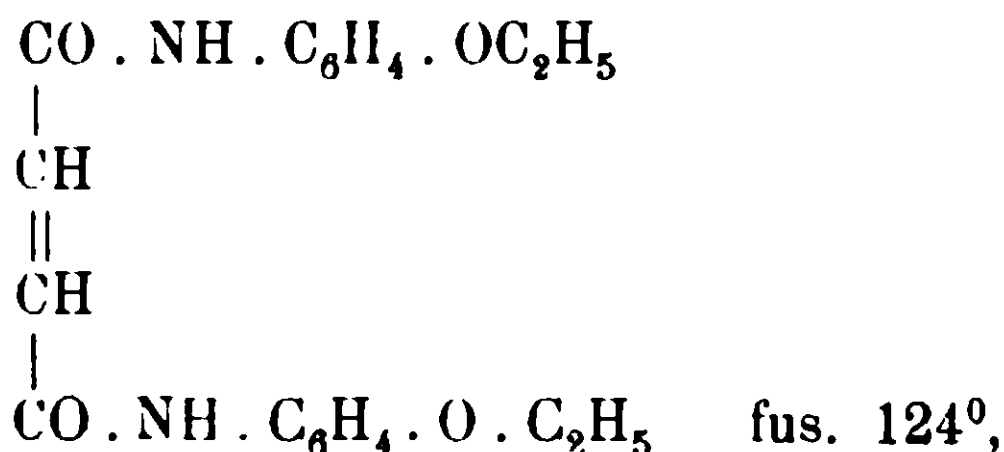
Questo acido si unisce facilmente con l'ammidofenetolo formando il malato acido:

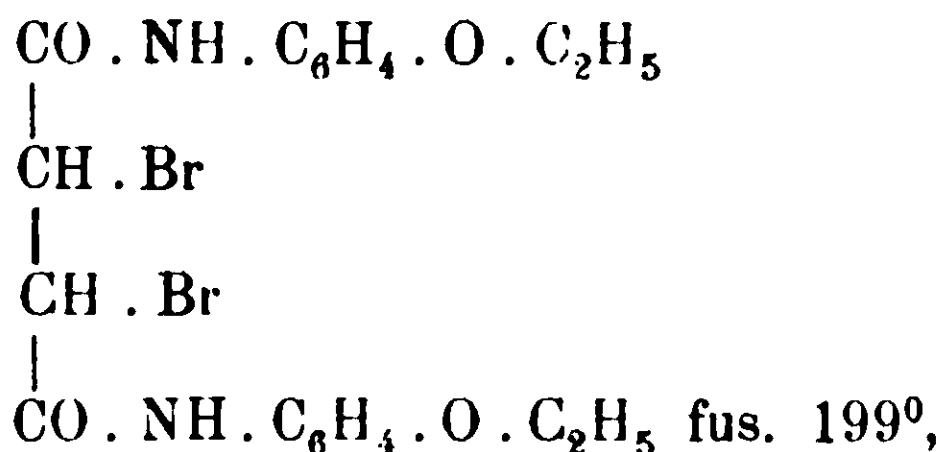
$$\begin{array}{l} COOH\,.\,NH_2-C_6H_4\,.\,OC_2H_5 \\ | \\ C^2H^3(OH) \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \text{fus. } 150^0,$$

che per azione del calore perde una molecola di acqua trasformandosi nell' acido p-etossifenilmalammico:

$$\begin{array}{l} CO\,.\,NHC_6H_4\,.\,OC_2H_5 \\ | \\ C^2H^3(OH) \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \text{fus. } 160^0.$$

Di questo acido venne analizzato il sale di argento e di bario e preparato col metodo ordinario di eterificazione (alcool etilico ed acido cloridrico), l' etere corrispondente:

$$\begin{array}{l} CO\,.\,NHC_6H_4\,.\,OC_2H_5 \\ | \\ C_2H_3(OH) \\ | \\ CO\,.\,OC_2H_5 \end{array} \qquad \text{fus. } 235^0.$$

Quando l' acido malico si scalda colla fenetidina verso 180° o

per successiva azione del calore sull' acido etossifenilmalammico non si forma la etossifenilmalimmide, ma invece, con perdita di una molecola d' acqua, la dietossifenilfumarammide:

$$\begin{array}{l} CO . NH . C_6H_4 . OC_2H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CO . NH . C_6H_4 . O . C_2H_5 \quad \text{fus. } 124^0, \end{array}$$

che venne trasformata nella dibromo-di-etossifenilsuccinammide:

$$\begin{array}{l} CO . NH . C_6H_4 . O . C_2H_5 \\ | \\ CH . Br \\ | \\ CH . Br \\ | \\ CO . NH . C_6H_4 . O . C_2H_5 \quad \text{fus. } 199^0, \end{array}$$

e quindi in acido fumarico per dimostrarne la costituzione.

In ciò che segue descrivo le sostanze ottenute:

Malato acido di fenetidina

$C_{12}H_{17}NO_6$.

Pesi equimolecolari di acido malico e di fenetidina si riscaldano a b. m. fino ad avere un liquido uniforme che col raffreddamento si rapprende in massa cristallina colorata in violetto. Il prodotto purificato per cristallizzazioni ripetute dall' acqua calda, scolorato con carbone, è in cristalli bianchi fusibili ai 150°.

Analisi:

			ossia sopra 100 parti:	
			trovato	calcolato per $C_{12}H_{17}NO_6$
Sostanza gr.	0,3008			
CO_2 „	0,5849	C =	53,03	53,13
H_2O „	0,1766	H =	6,52	6,27

Acido p-etossifenilmalammico

$C_{12}H_{15}NO_5$.

Il malato acido di fenetidina riscaldato in palloncino immerso

in un bagno di acido solforico, comincia a rammollire verso i 100°: ai 110°-115° si ha fusione con svolgimento di acqua, che continua con l'elevarsi della temperatura, fino ai 180°. Cessata l'eliminazione di H_2O, si lascia raffreddare il prodotto e si estrae ripetutamente con soluzione acquosa concentrata di carbonato sodico in cui si scioglie in gran parte.

Dalla soluzione alcalina con acido cloridrico si precipita l'acido p-etossifonilmalammico, che si purifica con varie cristallizzazioni dall'acqua bollente. Quando è puro si presenta in piccoli aghi bianco-giallastri fusibili ai 160°, solubilissimi nell'acqua calda, in alcool ed in etere. Dall'analisi si ebbero i seguenti risultati:

Gr. 0,2624 di sostanza dettero gr. 0,5515 di CO_2 e gr. 0,1388 di H_2O.

Gr. 0,2682 di sostanza trattati col metodo Kjeldahl fornirono tanta ammoniaca da saturare cc. 10,91 di H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ corrispondenti a milligr. 15,274 di azoto.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{13}NO_5$
C =	57,32	56,91
H =	5,87	5,92
N =	5,69	5,53

Sale di argento. La soluzione ammoniacale dell'acido p-etossifenilmalammico riscaldata a b. m. fino a reazione neutra, dà con nitrato di argento un precipitato bianco cristallino che si raccoglie, si lava e si lascia seccare all'aria: riscaldato in stufa dai 100° ai 110° non perde sensibilmente di peso. Una determinazione di Ag per calcinazione diretta del sale dette i seguenti risultati:

		Ag °/o trovato	Ag °/o calcolato per $C_{12}H_{12}AgNO_5$
Sostanza	gr. 0,2284		
Argento	„ 0,0684	29,94	30,00

Sale di Bario. Si prepara in modo analogo al sale di argento. È in cristalli bianchi, aghiformi, splendenti — È anidro — I risultati di una determinazione di Bario allo stato di $BaSO_4$, corrispondono con la formola $(C_{12}H_{14}NO_5)_2Ba$.

		$BaSO_4$ °/o trovato	$BaSO_4$ °/o calcolato
Sostanza	gr. 0,1501		
$BaSO_4$ ottenuto	„ 0,0544	36,24	36,34

Etere etilico. Gr. 10 di acido p-etossifenilmalammico si sciolgono in 25 gr. di alcool assoluto e attraverso la soluzione si fa passare una corrente di acido cloridrico secco fino a saturazione. Col riposo il liquido si rapprende in cristalli solubilissimi in acqua, meno in alcool, pochissimo in etere.

Si purifica il prodotto precipitandone con etere la soluzione alcoolica.

Fonde ai 235°.

Analisi :

Gr. 0,2312 di sostanza dettero gr. 0,5039 di CO_2 e gr. 0,1531 di H_2O ;

	ossia sopra 100 parti:	
	trovato	calcolato per $C_{14}H_{19}NO_5$
C =	59,43	59,78
H =	7,35	6,76

Acido acetiletossifenilmalammico.

Facendo bollire a ricadere per un' ora l' acido etossifenilmalammico con anidride acetica, si ha un liquido che per aggiunta di acqua lascia separare col riposo una sostanza ben cristallizzata in aghetti bianchi splendenti, fusibili ai 140°, insolubili in acqua fredda, poco solubili a caldo.

Le determinazioni di C e H in questo composto non permettono di decidere se trattasi di un derivato mono- o biacetilico, nè migliori risultati si hanno determinando gli acetili col metodo Schiff, poichè l' MgO è in parte impiegato alla formazione del sale di magnesio dell' acido.

Azione del calore sull' acido *p*-etossifenilmalammico

p-etossifenilfumarammide

$C_{20}H_{22}N_2O_4$.

La porzione insolubile in carbonato sodico del prodotto ottenuto riscaldando fino ai 180° il malato acido di p-fenetidina si purifica facilmente con alcune cristallizzazioni dall' alcool. Si presenta in foglie lucenti giallognole che fondono ai 214. Lo stesso

composto si ottiene riscaldando direttamente l' acido p-etossifenilmalammico fino ad eliminazione completa di acqua. È un composto non saturo perchè addiziona facilmente bromo. I risultati analitici sono i seguenti:

Gr. 0,2400 di sostanza dettero gr. 0,5947 di CO_2 e gr. 0,1497 di H_2O.

Gr. 0,2534 di sostanza trattati col metodo Kjeldahl fornirono una quantità di NH_3 da saturare cc. 14 di H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ corrispondenti a milligr. 19,6 di azoto.

Ossia sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{22}N_2O_4$
C =	67,57	67,79
H =	6,92	6,21
N =	7,73	7,90

p-etossifenilbromosuccinammide

$C_{20}H_{22}N_2O_4Br_2$.

La precedente p-etossifenilfumarammide sciolta in acido acetico glaciale addiziona a freddo bromo dando un prodotto biancastro cristallino che fonde ai 199°.

Una determinazione di Bromo fatta col metodo Piria-Schiff dette risultati che concordano per un derivato bibromurato.

Sostanza gr. 0,1542: $AgNO_3$ $\frac{N}{10}$ impiegato = cc. 6, 10 corrispondenti a gr. 0,0488 di Br.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{22}N_2O_4Br_2$
Br =	31,12	31,64

La p-etossifonilfumarammide bollita con soluzione concentrata di potassa si scompone, ponendo in libertà fenetidina: il prodotto, dopo eliminazione completa della base, si satura con HCl e si evapora a secco; il residuo si riprende con alcool e, concentrando la soluzione alcoolica, si separa col raffreddamento una sostanza cristallina bianca che ha tutti i caratteri dell' acido fumarico.

Questo carattere e la proprietà che ha tale sostanza di non essere volatile, permettono di concludere che trattisi di un derivato fumarico.

VII.

Sopra la salicil-p-fenetidina ed alcuni suoi derivati; nota di GIOVANNI BOLEZZI.

È risaputo, che nella fenetidina la sostituzione dell'idrogeno ammidico mediante l'acido acetico si fa facilmente, mentre invece, come ha notato il D.r Eger, chimico della Riedelschen Fabrik (Grünau) [1] per gli acidi benzoico, salicilico ed anisico riesce assai meno bene.

Già dal 1874 Wanstreat [2] e Kupferberg [3] a proposito dell'anilide salicilica fanno notare la difficoltà della preparazione coi metodi ordinarii.

L. Scholvien col metodo generale della preparazione delle anilidi degli ossiacidi, preparò la salicil *p*-fenetidina, mescolando pesi molecolari di *p* amido fenetolo ed acido salicilico, e scaldando insieme a PCl_3. La reazione avviene con grande sviluppo di HCl, e si separa un olio, che col raffreddamento solidifica, e dal quale anche con ripetute cristallizzazioni non si riesce ad avere un prodotto interamente bianco.

Il prof. Piutti, come continuazione dei suoi lavori sui derivati del *p*-amidofenetolo, mi invitava a ripetere la preparazione della salicil-*p*-fenetidina, senza ricorrere al PCl_3, servendomi invece della reazione dell'acido salicilico sul solfato di *p*-fenetidina. Era da prevedersi, che l'acido solforico, spostato dall'acido salicilico, agisse, come mezzo disidratante per la concatenazione dell'acido salicilico e del *p*-amidofenetolo (*p*-fenetidina). Il risultato ha corrisposto alla previsione, sempre però entro certi limiti di rendimento (25,71 %).

(1) Ber. dar Pharm., Ann. I, fasc. 12, p. 399
(2) Ber. der Chem., 6,386.
(3) Journal f. p. Chem, 16,442.

La salicil-*p*-fenetidina, descritta da L. Scholvien, fonde ai 139°,5, mentre invece il prodotto più puro, ottenuto da me fonde ai 142°-143°.

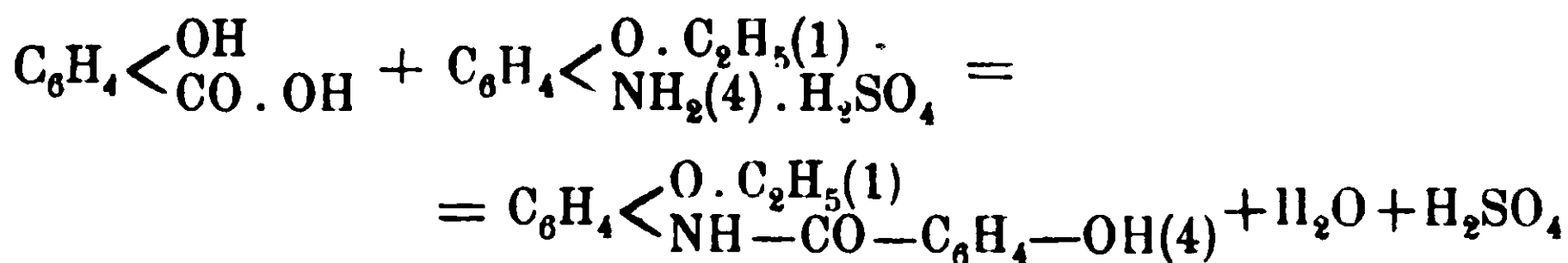
Ho approfittato di questa occasione, per studiare e descrivere anche il derivato acetilico ed il derivato benzoilico, che ne confermano la costituzione.

SALICIL-*p*-FENETIDINA (SALICIL-*p*-AMIDOFENETOLO)

$$C_{15}H_{15}NO_3$$

Preparazione. — Quantità equimolecolari di acido salicilico e solfato di *p*-fenetidina si scaldano a bagno di acido solforico o glicerina. La reazione avviene secondo l'equazione:

$$C_6H_4<^{OH}_{CO.OH} + C_6H_4<^{O.C_2H_5(1)}_{NH_2(4).H_2SO_4} =$$

$$= C_6H_4<^{O.C_2H_5(1)}_{NH-CO-C_6H_4-OH(4)} + H_2O + H_2SO_4$$

Già ai 105° la massa comincia a rammollirsi; ai 110° si ha sviluppo di H_2O; ai 120° la massa diviene meno fluida e si ha lieve sublimato bianco di acido salicilico; ai 150° lo sviluppo di H_2O è massimo, e dopo circa un'ora di riscaldamento cessa lo svolgimento gassoso, rimanendo una massa semifusa, che si mantiene inalterata fino ai 210°, temperatura alla quale si sospende l'azione del calore.

Dopo raffreddamento la massa si tratta con acqua bollente, e la parte insolubile si scioglie in alcool, da cui cristallizza. Per purificare il prodotto si scioglie la massa cristallina nel carbonato sodico e si precipita la soluzione filtrata mediante l'HCl. La sostanza precipitata si cristallizza poi nuovamente dall'alcool diluito.

Evaporando il liquido ottenuto, trattando il prodotto grezzo con acqua bollente, si ha un residuo, che, scaldato nuovamente fino ai 210°, può fornire una nuova quantità di sostanza nella proporzione di circa il 5 %.

Proprietà. — Laminette splendenti, madreperlacee, fusibili ai 142°-143°, solubili nell'alcool, etere ed acido acetico; insolubili nell'acqua.

La soluzione con Fe_2Cl_6 dà colorazione violetta.

Analisi:

Sostanza	gr.	0,2437
CO_2	„	0,6262
H_2O	„	0,1384

Ossia per 100:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{15}NO_3$
C =	70,03	70,03
H =	6,30	5,83

Determinazione dell' Azoto col metodo di Kjeldahl:

Sostanza	gr.	0,2667
H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ impiegato	cm.[3]	24,2
NaOH $\frac{N}{10}$ „	cm.[3]	14,2
H_2SO_4 saturato da NH_3	cm.[3]	10,0
N corrispondente	gr.	0,01400

	trovato	calcolato
N % =	5,24	5,24

La grandezza molecolare, determinata in soluzione alcoolica col metodo dell'innalzamento del punto di ebollizione confermò i dati analitici.

I risultati furono i seguenti:

Sostanza impiegata	gr.	0,3324
Solvente	„	8,4070
Concentrazione per 100	„	3,95
Punto ebollizione soluzione alcoolica	„	4,10 (media)
„ „ del solvente	„	3,93 (media)
Innalzamento termometrico	„	0,17

Calcolando secondo la formola $M = \frac{g.v}{A}$, in cui

g = concentrazione per %
v = costante
A = innalzamento del punto di ebollizione.

Si ha:

$$M = \frac{3,95 \times 11,5}{0,17} = 267 \qquad \text{Calcolato} = 257.$$

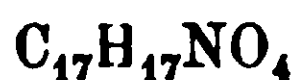
Anche una determinazione acidimetrica con soluzione $\frac{N}{10}$ di NaOH confermò l'esistenza di un OH fenico:

Sostanza	gr. 0,1898
NaOH $\frac{N}{10}$ impiegata . .	cm.^{3} 7,3

Ossia per 100:

trovato	calcolato
15,38	15,56

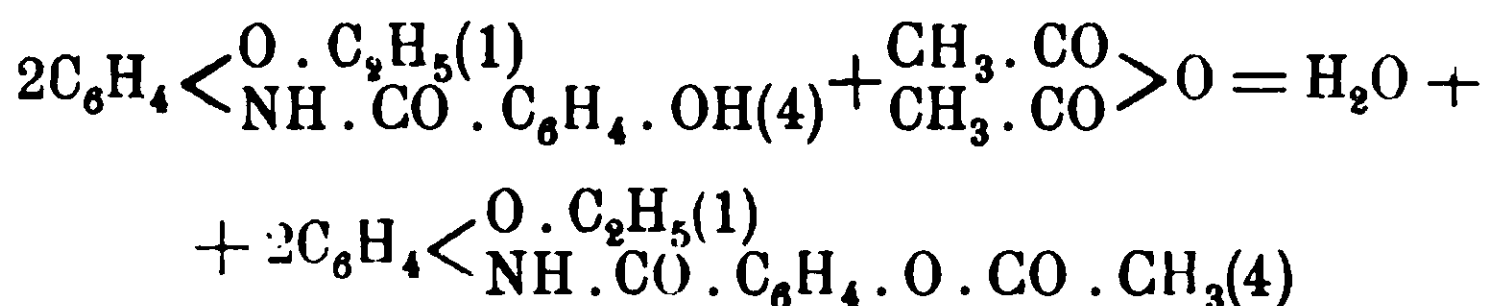
Mono-acetil-salicil-*p*-amidofenetolo

$C_{17}H_{17}NO_4$

(Dalla salicil-p-fenetidina ed anidride acetica)

Preparazione. — Gr. 5,14 di salicil-p-amidofenetolo si scaldano a ricadere con gr. 1,14 di anidride acetica; si diluisce il prodotto con alcool ed acqua, sino a che principia ad intorbidarsi; dopo qualche tempo cristallizza.

La reazione avviene secondo l'equazione:

$$2C_6H_4 \Big< {O.C_2H_5(1) \atop NH.CO.C_6H_4.OH(4)} + {CH_3.CO \atop CH_3.CO} \Big> O = H_2O +$$

$$+ 2C_6H_4 \Big< {O.C_2H_5(1) \atop NH.CO.C_6H_4.O.CO.CH_3(4)}$$

Proprietà. — Aghetti setacei, bianchi, solubili nell'alcool, poco nell'acqua, solubili nell'acido acetico. Fusibili ai 132^0.

Con Fe_2Cl_6 non dà colorazione violetta.

Analisi:

Sostanza	gr. 0,2587
CO_2	„ 0,6483
H_2O	„ 0,1346

Ossia per 100:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{17}NO_4$
C =	68,30	68.227
H =	5,77	5,68

Determinazione deli' Azoto col metodo Kjeldahl:

Sostanza	gr. 0,3238
$H_2SO_4 \frac{N}{10}$ impiegato. . . .	cm.^{3} 21,10
NaOH $\frac{N}{10}$ „	cm.^{3} 11,2
H_2SO_4 saturato da NH_3 . .	cm.^{3} 9,8
N corrispondente	gr 0,01372

	trovato	calcolato
N $^0/_0$ =	4,23	4,68

MONO-BENZOIL-SALICIL-*p*-AMIDOFENETOLO

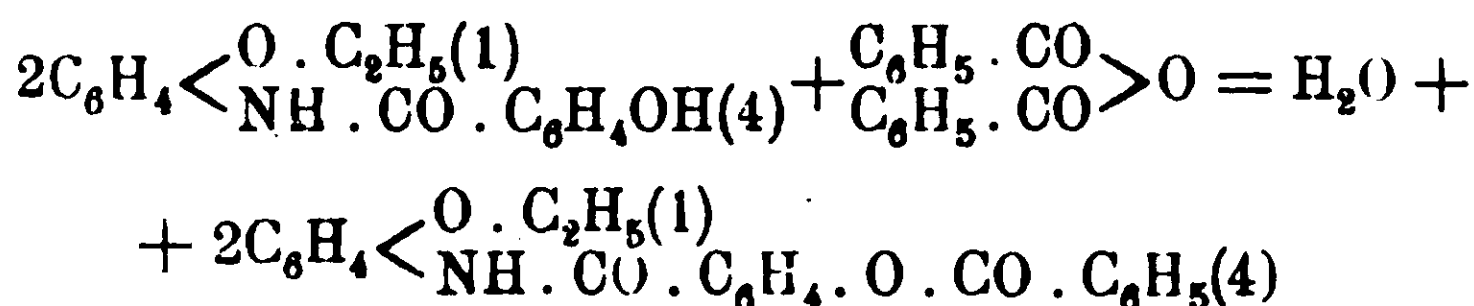
(Dalla salicil-p-fenetidina ed anidride benzoica)

Preparazione. — Gr. 5,14 di salicil-p-fenetidina e gr. 2,46 di anidride benzoica, finamente polverizzati, si scaldano in un palloncino fino a completa fusione; dopo raffreddamento si scioglie il prodotto in alcool, da cui cristallizza.

Non dà con Fe_2Cl_6 colorazione violetta.

La reazione avviene secondo l'equazione:

$$2C_6H_4<^{O\,.\,C_2H_5(1)}_{NH\,.\,CO\,.\,C_6H_4OH(4)} + {}^{C_6H_5\,.\,CO}_{C_6H_5\,.\,CO}>O = H_2O +$$

$$+ 2C_6H_4<^{O\,.\,C_2H_5(1)}_{NH\,.\,CO\,.\,C_6H_4\,.\,O\,.\,CO\,.\,C_6H_5(4)}$$

Proprietà. — Aghetti setacei, insolubili in acqua, solubili nell' alcool, etere, acido acetico, fusibili ai 136^0-137^0.

Analisi:

Sostanza	gr. 0,2656
CO_2.	„ 0,7113
H_2O	„ 0,1334

ossia per 100:

	trovato	calcolato
C =	73,00	73,13
H =	5,57	5,26

Riunisco infine i prodotti, descritti in questo lavoro, con le relative formole ed i punti di fusione.

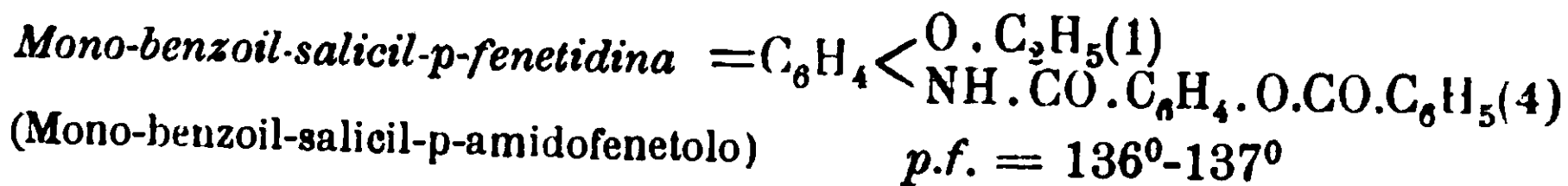
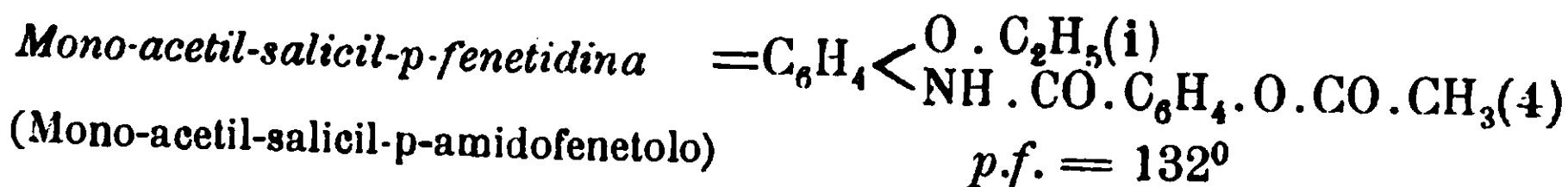
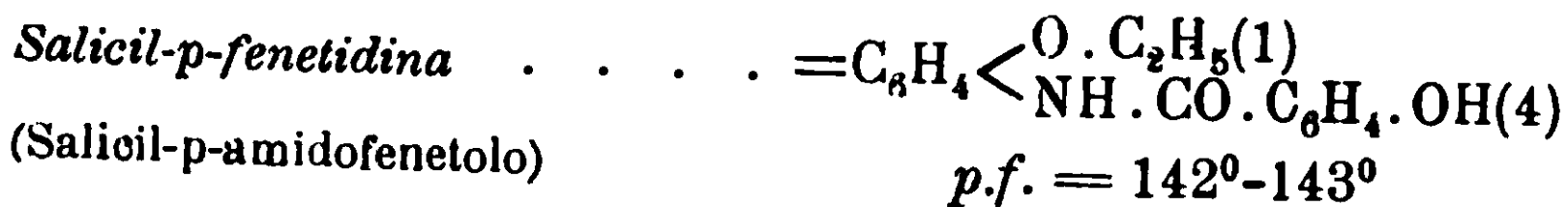
Salicil-p-fenetidina . . . . $=C_6H_4<^{O.C_2H_5(1)}_{NH.CO.C_6H_4.OH(4)}$

(Salicil-p-amidofenetolo) *p.f.* = 142°-143°

Mono-acetil-salicil-p-fenetidina $=C_6H_4<^{O.C_2H_5(1)}_{NH.CO.C_6H_4.O.CO.CH_3(4)}$

(Mono-acetil-salicil-p-amidofenetolo) *p.f.* = 132°

Mono-benzoil-salicil-p-fenetidina $=C_6H_4<^{O.C_2H_5(1)}_{NH.CO.C_6H_4.O.CO.C_6H_5(4)}$

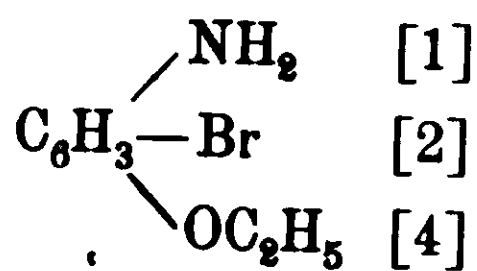
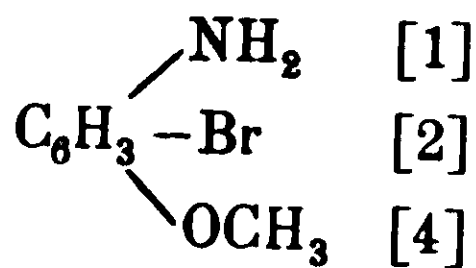
(Mono-benzoil-salicil-p-amidofenetolo) *p.f.* = 136°-137°

VIII.

Sopra l' o-Br-p-anisidina;
nota di ALBERTO BENEVENTO.

In un lavoro sui derivati bromurati del nitroanisolo e nitrofenetolo, dell'anisidina e fenetidina, Wilhelm Staedel [1] descrisse come oleose e non analizzabili la o-Br-p-fenetidina:

$$C_6H_3\begin{cases} NH_2 & [1] \\ Br & [2] \\ OC_2H_5 & [4] \end{cases}$$

e la o-Br-p-anisidina

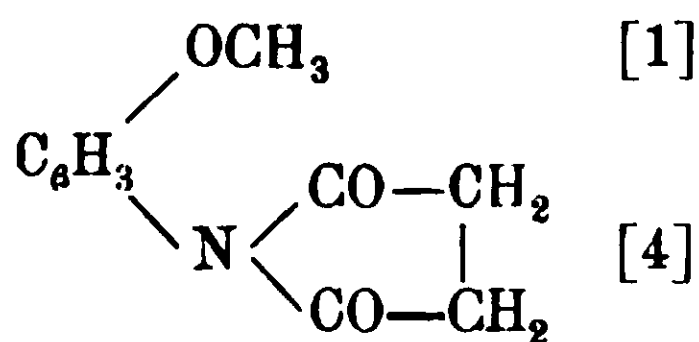
$$C_6H_3\begin{cases} NH_2 & [1] \\ Br & [2] \\ OCH_3 & [4] \end{cases}$$

[1] Liebig's Annalen, 117,69.

Il Prof. Piutti che, nel suo lavoro sulla Br-pirantina, aveva ottenuto invece la o-Br-p-fenetidina, sotto forma d'una sostanza solida perfettamente analizzabile e ben cristallizzata ([1]), tenendo presente il fatto che in generale gli eteri metilici hanno un punto di fusione più elevato dei corrispondenti derivati etilici, trasse la deduzione che anche la o-Br-p-anisidina dovesse essere una sostanza solida. Ed allo scopo di verificare l'esattezza della previsione ed apportare una eventuale correzione ai dati già noti sopra questo composto, mi incaricava di preparare la o-Br-p-anisidina per poterne verificare le proprietà. Però, invece di prepararla col metodo indicato dallo Staedel (cioè per riduzione dell'o-Br-p-nitro-anisolo) egli giudicò più opportuno che io seguissi il processo già da lui adoperato per la preparazione della o-Br-fenetidina, partendo cioè dalla p-anisidina, trasformandola in p-metossifenilsuccinimmide e, bromurando quest'ultima, in o-Br-p-metossifenilsuccinimmide, sostanza che, decomposta con HCl, doveva dare il cloridrato dell'o-Br-p-anisidina, da cui mediante Na_2CO_3 si sarebbe potuto facilmente ottenere la base libera. Avendo infatti seguito l'indicato processo, ho ottenuto la o-Br-p-anisidina solida e ben cristallizzata (f. 60°-61°), come era stato previsto.

Non ho creduto di dover dimostrare la posizione del Br, come ha fatto il Prof. Piutti per l'o-Br-fenetidina, partendo cioè dall'o-Br-nitro-fenmetolo di costituzione nota, poichè non vi era ragione di supporre che, operando esattamente nello stesso modo, il Br entrasse nella p-metossifenilsuccinimmide in una posizione diversa che nella p-etossifenilsuccinimmide.

Qui appresso espongo più particolarmente le operazioni e le analisi eseguite.

p-METOSSIFENILSUCCINIMMIDE

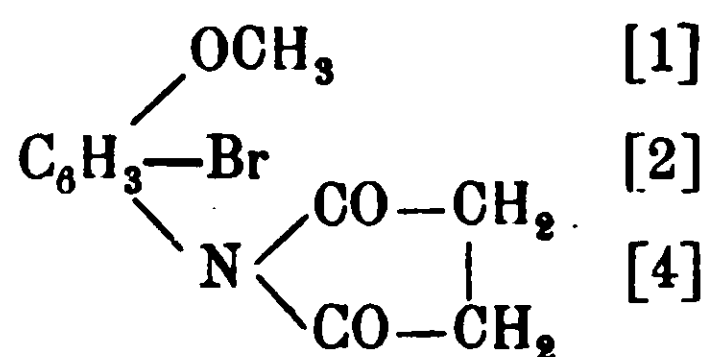
$$C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 & [1] \\ N \begin{matrix} \diagup CO-CH_2 \\ | \\ \diagdown CO-CH_2 \end{matrix} & [4] \end{cases}$$

Questo composto, invece che dal cloridrato di p-amidofenmetolo

([1]) Gazzetta chimica, 1897, II, 182.

o dalla metacetina ed acido succinico (¹), lo ottenni, fondendo direttamente nei rapporti dei loro pesi molecolari, p-anisidina (gr. 50) ed acido succinico (gr. 48), alla temperatura di 190°, fino ad eliminazione di acqua.

La massa fusa e fredda, feci bollire a ricadere con alcool, fino a che quasi tutta si sciolse. La soluzione alcoolica, per raffreddamento, lasciò depositare abbondantemente p-metossifenilsuccinimmide che, con qualche cristallizzazione, ottenni in prismi quasi scoloriti, fusibili dai 164° ai 165°. Come residuo insolubile nell'alcool ebbi un'altra sostanza in pagliette splendenti, bianco-grigiastre, fusibili verso i 243° e che non ho più oltre studiata perchè in piccola quantità.

o-Br·p-METOSSIFENILSUCCINIMMIDE

$$C_6H_3\begin{cases} OCH_3 & [1] \\ Br & [2] \\ N\left\langle\begin{matrix} CO-CH_2 \\ | \\ CO-CH_2 \end{matrix}\right. & [4] \end{cases}$$

A gr. 5 di p-metossifenilsuccinimmide si aggiunsero 5 cm.³ di acido acetico glaciale e quindi la quantità calcolata di Br [cm.³ 1,1]. Già a freddo ha luogo la reazione, e continua scaldando a b. m., con abbondante sviluppo di HBr, che cessa quando la reazione è terminata. Il prodotto ottenuto si precipita con molta acqua e dopo circa 12 ore si raccoglie alla pompa e si fa seccare nel vuoto.

È insolubile nell'acqua e nell'etere; solubile invece nell'alcool e nell'acido acetico a caldo; a freddo si scioglie solamente nel cloroformio.

L'analisi mostra che corrisponde alla Br-metossifenilsuccinimmide; infatti:

I. Gr. 0,1976 di sostanza dettero gr. 0,3373 di CO_2 e gr. 0,0637 di H_2O.

II. Nella determinazione di Az, eseguita col metodo Kjeldahl, con gr. 0,2839 di sostanza si ebbero i seguenti risultati:

$H_2SO_4 \frac{N}{7}$ adoperato . . . . cm.³ 15

(¹) Orosi, 1895.

Iposolfito $\frac{N}{14}$ corrispondente . . . . . c.c.^{3} 30

" occorso per saturare lo I messo in libertà dall'eccesso di H_2SO_4 cm.^{3} 15,8

$H_2SO_4 \frac{N}{14}$ saturato dall' NH_3 . . . . . cm.^{3} 14,2

che corrispondono a mg. 14,2 di Az.

III. Determinazione di Br. Gr. 0,1867 di sostanza fusa con carbonato sodico puro, secondo il metodo Piria-Schiff, dettero gr. 0,1211 di AgBr corrispondenti a gr. 0,5157 di Br.

Ossia in cento parti:

	Trovato			Calcolato per $C_{11}H_{10}BrNO_3$
	I.	II.	III.	
C	46,50	—	—	46,47
N	3,58	—	—	3,52
H	—	5,0	—	4,92
Br	—	—	27,62	28,16

CLORIDRATO DELLA *o-Br-p*-ANISIDINA

$$C_6H_3\begin{cases} OCH_3 & [1] \\ Br & [2] \\ NB_2 . HCl & [4] \end{cases}$$

Questo cloridrato si ottiene facendo passare HCl gassoso fino a saturazione nella soluzione alcoolica della o-Br-p-metossifenilsuccinimmide. Scaldando quindi il pallone per 6 ore, dopo averlo congiunto con un refrigerante a ricadere che porta un tubo pescante per 40 cm. in un cilindro contenente mercurio, si facilita la scomposizione della succinimmide sostituita. Si lascia a sè per qualche tempo e dal liquido alquanto colorato si deposita il cloridrato sotto forma di cristalli aghiformi bianchi grigiastri che vengono raccolti alla pompa. La reazione ha luogo secondo l'equazione:

$$C_6H_3\begin{cases} OCH_2 \\ Br \\ NH\left\langle\begin{matrix} CO-CH_2 \\ | \\ CO-CH_2 \end{matrix}\right. \end{cases} + HCl + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} + C_6H_3\begin{cases} OCH_3 \\ Br \\ NH_2 . HCl \end{cases}$$

Dalle acque madri, per concentrazione a b. m., si ottiene un'ai-

tra quantità di prodotto. Il cloridrato di o-Br-p-anisidina si purifica sciogliendolo nell'acqua calda ed aggiungendovi poscia HCl concentrato nel quale è poco solubile. Fonde ai 254°-255° decomponendosi; già verso i 150° circa incomincia ad annerire.

Nell'analisi si sono avuti i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1562 di sostanza dettero gr. 0,2024 di CO_2 e gr. 0,0465 di H_2O.

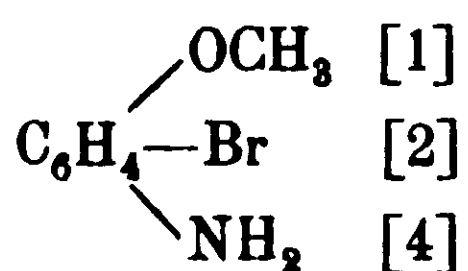
II. Determinazione dell'Az col metodo Kjeldahl. Gr. 0,2585 di sostanza han prodotto tanta NH_3 da saturare cm.^{3} 15,3 di $H_2SO_4 \frac{N}{14}$ che corrispondono a mgr. 15,3 di Azoto.

III. Determinazione del Cl. Il cloridrato si scioglie in acqua e si precipita con un lieve eccesso di $AgNO_3$; gr. 0,2474 di sostanza dettero 0,1471 gr. di AgCl, corrispondenti a gr. 0,3639 di Cl.

Ossia in cento parti:

	Trovato			Calcolato per $C_7H_8BrNO . HCl$
	I.	II.	III.	
C	35,38	—	—	35,21
H	3,30	—	—	3,76
N	—	5,91	—	5,87
Cl	—	—	14,71	14,88

o-Br-p-ANISIDINA

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 & [1] \\ Br & [2] \\ NH_2 & [4] \end{cases}$$

Gr. 30 di cloridrato di o-Br-p-anisidina sciolti a freddo in poca acqua, si addizionano con la quantità calcolata di soluzione concentrata di carbonato sodico puro. Si sviluppa CO_2 e si depone la base sotto forma di un precipitato bianco spumoso, che alla luce si colora rapidamente in rosso bruno. Si raccoglie alla pompa, si lava con poca acqua e si fa seccare nel vuoto. Si purifica sciogliendola nell'etere, da cui per lenta evaporazione del solvente, nell'oscurità, può deporsi in grossi cristalli. Con una o due cristallizzazioni dall'etere si ha quasi pura, ma sempre leggermente colorata in giallo-bruno.

Fonde dai 60° ai 61°. È insolubile nell' acqua fredda, solubile nell' acqua calda, nell' etere, alcool ed etere acetico, ma non cristallizza nè dall' alcool, nè dall' etere acetico, nè dall' alcool ed etere insieme; è alterabile alla luce [1].

All' analisi dette i seguenti risultati, corrispondenti alla formola voluta:

I. Gr. 0,2064 di sostanza dettero gr. 0,3170 di CO_2 e gr. 0,0684 di H_2O.

II. Determinazione di Az col metodo di Kjeldahl. Gr. 0, 2643 hanno prodotto tanta NH_3 da saturare cm.³ 18,8 di $H_2SO_4 \frac{N}{14}$ corrispondenti a mgr. 18,8 di Azoto.

III. Determinazione del Br col metodo Piria-Schiff e pesato come AgBr: gr. 0,1661 di sostanza hanno dato gr. 0,1567 di AgBr, corrispondenti a gr. 0,6668 di Br.

Ossia in 100 parti:

	Trovato			Calcolato per C_7H_8BrNO
	I.	II.	III.	
C	41,74	—	—	41,58
H	3,68	—	—	3,96
N	—	7,11	—	6,93
Br	—	—	40,1	39,60

Sali della *o-Br-p*-anisidina

A scopo di confronto vennero preparati colla base ottenuta, il solfato e l' ossalato già descritti da Staedel, ed il succinato, non ancora preparato:

Solfato

Grammi 2 di o-Br-p-anisidina si addizionano con un leggero eccesso di H_2SO_4 diluito; si scalda a b. m. fino a completa soluzione, indi si filtra e si lascia in riposo.

Per raffreddamento cristallizza il solfato in laminette splendenti color carnicino che si decompongono verso i 243°.

[1] Il Prof. E. Scacchi che gentilmente osservò i cristalli della o-Br-p-anisidina, mi riferiva che essi sono terminati da facce curve e spezzate di circa 85°,02', ma che non permettono di determinarne il sistema.

Analisi:

Gr. 0,7104 di sostanza hanno dato gr. 0,3238 di $BaSO_4$, corrispondenti a gr. 0,1405 di H_2SO_4.

Ossia in 100 parti:

Trovato	Calcolato per $(C_7H_8BrNO)_2H_2SO_4$
19,77	19,52

Ossalato

A gr. 2 della base, sciolta in poca acqua, aggiunsi una soluzione concentrata contenente la quantità necessaria di acido ossalico. Filtrato a caldo lasciai raffreddare.

Col riposo si depositarono cristalli aghiformi rosei splendenti fusibili dai 159° ai 160°.

Analisi:

Gr. 0,6487 di sostanza hanno dato gr. 0,0745 di CaO, corrispondenti a gr. 0,1195 di acido ossalico.

Ossia in cento parti:

Trovato	Calcolato por $C_{16}H_{18}Br_2N_2O_6$
18,42	18,21

Succinato

A gr. 2 della base aggiunsi una soluzione concentrata di acido succinico nella quantità calcolata. Scaldai a b. m. fino a completa soluzione e filtrai, e, per raffreddamento, ebbi cristalli aghiformi che fondevansi a 61°.

Analisi:

Gr. 0,2392 di sostanza dettero gr. 0,3597 di CO_2 e gr. 0,0924 di H_2O, cioè in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{22}Br N_2O_6$
C	41,01	41,37
H	4,29	4,21

Studii sulla costituzione dei Cementi idraulici;

pel Dr. ORAZIO REBUFFAT.

(Giunta il 16 luglio 1898).

Introduzione.

Nello scorso anno 1897 le nostre conoscenze sui cementi hanno fatto un considerevole progresso. Il sig. A. E. Törnebohm ha publicate le sue ricerche sulla petrografia del cemento Portland intraprese già da qualche anno per desiderio dell' Unione Scandinava dei fabbricanti di Portland [1]: i risultati di questo ricerche confermano pienamente (a parte dei punti di secondaria importanza) le osservazioni fatte sin dal 1882 [2] dal Le Chatelier le quali erano rimaste sinora senza alcun controllo.

Se però le osservazioni microscopiche del Törnebohm sono quasi del tutto identiche a quelle del Le Chatelier c'è alquanta differenza nelle conclusioni rispettivamente derivate. Come è noto il Le Chatelier ritiene che i cristalli che formano la massa principale del cemento anidro (Corpo N. 1 della sua memoria) sieno privi di allumina, ma il Törnebohm crede invece che l'alite (come egli chiama la stessa sostanza) abbia la composizione

SiO_2 19,48 Al_2O_3 7,83 CaO 67,60 MgO 3,00 Na_2O 0,90 K_2O 1,19

e risulti dalla combinazione cristallina di un silicato ed un alluminato

$$X(3\,CaOSiO_2) + 9\,CaO\,2\,Al_2O_3$$

X oscillando intorno a 9.

Il Törnebohm è venuto a queste conclusioni facendo per mezzo delle soluzioni pesanti dei tentativi di separazione dei varii costituenti del cemento.

[1] Thonindustrie Zeitung 1897, p. 1148 e 1157.

[2] Comptes Rendus de l'Accademie des Sciences e Annales des Mines 1897.

Uua memoria non meno interessante è stata publicata dai signori Spencer e Newberry (1) nella quale vengono descritte delle ricerche sintetiche sul cemento a lenta presa.

I risultati più importanti di queste ricerche sono i seguenti:

1. Il silicato $2CaOSiO_2$ che dopo la polverizzazione spontanea non ha proprietà idrauliche, raffreddato bruscamente si mantiene coerente e ridotto in polvere fa presa coll'acqua dando una pasta durissima ed a volume perfettamente stabile (2).

2. Il miscuglio $3CaO + SiO_2$ portato sino a leggiera vetrificazione non si sgretola col raffreddamento e ridotto in polvere fa presa coll'acqua dando una pasta durissima ed a volume perfettamente stabile (3).

3. Il miscuglio $3,5 CaO + SiO_2$, cotto come sopra, dà anche una pasta dura, ma che mostra un sensibile aumento di volume dopo la presa.

4. Gli alluminati più ricchi in calce di $2CaOAl_2O_3$ danno delle paste che aumentano fortemente di volume dopo la presa (4).

(1) The Journal of the Societes of Chemical Industry 1897, p. 887.

(2) Questa esperienza è di grande importanza sia per comprendere la costituzione del cemento cotto che per risolvere una quistione pratica molto interessante cioè quale sia la causa della polverizzazione spontanea che in proporzioni variabili suole sempre manifestarsi nel cemento dopo la cottura. Le Chatelier (mem. cit) ha dimostrato che questa proprietà è caratteristica del silicato bicalcico ed ha presupposto in conseguenza che tutte le volte che la quantità di calce nel cemento non fosse sufficiente a portare tutta la silice allo stato di silicato tricalcico, oppure che le ceneri del combustibile incorporandosi al cemento lo arricchiscono in silice, ci fosse formazione di silicato bicalcico e quindi polverizzazione spontanea nel raffreddamento. A questa opinione aderì il Michaelis (Chem. Zeit. Rep. 1892, 190) non che altri (Th. Ind. Zeit. 1893, v. 17, p. 211). Però L. Erdmenger fece note (Th. Ind. Zeit. 1893, v. 17, p. 238) (Chem. Zeit. Rep. 1893, p. 115) alcune sue esperienze nelle quali un cemento con 61 % di calce che si polverizzava spontaneamente, raffreddato bruscamente coll'acqua non si sgretolava più: la superficie dei pezzi così trattati si conservava vetrosa e non c'era stato quindi assorbimento di acqua. Altri pezzi dello stesso cemento buttati ancora roventi nell'acqua fredda subirono una specie di granulazione e si idratarono fortemente. Tanto i primi che i secondi ridotti in polvere davano, secondo la norma, dei corpi di prova di consistenza normale. In seguito a queste esperienze Erdmenger concludeva che più che la composizione chimica dovessero influire sulla polverizzazione spontanea del cemento il tempo e l'intensità della cottura e che l'ipotesi di Hervit sull'esistenza di modificazioni allotropiche dello stesso cemento era molto probabile. Le esperienze di Spencer e Newberry danno un grande valore a queste osservazioni Erdmenger.

(3) Cemento di silicato di calcio con $31\frac{1}{2}$ di SiO_2 e 64 di CaO sono stati già prima preparati anche da Erdmenger (Th. Ind. Zeit. 1897, 551) e dimostrati perfettamente confacenti alle prove normali, non chè stabili allo scaldamento con vapore a 10 atmosfere.

(4) Nelle mie ricerche sugli alluminati di calcio (Rend. d. R. Accad. Fis. Mat. di Napoli

5. La rapidità della presa e l' elevazione di temperatura durante la stessa, cresceva nei cementi proporzionalmente alle quantità di allumina, è dunque probabile che il silicato e l'alluminato di calcio siano semplicemente mescolati e non combinati.

6. Il sesquiossido di ferro può sostituire completamente l' allumina senza danno, per la qualità del cemento.

7. Gli alcali non sono necessarii nella composizione del cemento, anzi riescono piuttosto nocivi.

8. Gli a. credono che nella formola del Le Chatelier per la composizione limite del cemento

$$X\,(3\,CaOSiO_2) + Y\,(3\,CaOAl_2O_3)$$

bisogna sostituire $(2\,CaOAl_2O_3)$ a $(3\,CaOAl_2O_3)$ perchè l'esperienza dimostra che tutti gli alluminati più ricchi in calce di $2\,CaOAl_2O_3$ danno delle paste che rigonfiano fortemente e i cementi dagli autori preparati e sperimentati davano risultati migliori quando erano composti secondo la formola modificata.

Anche questo lavoro adunque conferma in un altro indirizzo le esperienze anteriori del Le Chatelier cosicchè da tutto questo assieme di ricerche appare oramai fondata su solide basi la nostra conoscenza della costituzione dei cementi a presa lenta.

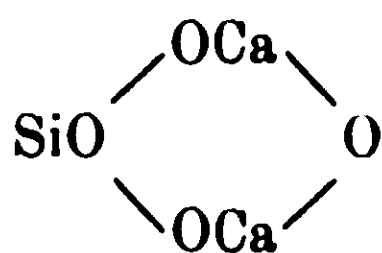
Bisogna però tener presente che la maggior parte di queste ricerche riguardano la costituzione del cemento anidro cosicchè noi non conosciamo che molto poco sulla costituzione del cemento idrato. E vero che questa costituzione può prevedersi secondo la teoria del Le Chatelier, ma questa teoria giusta da questo lato manca di ogni altra conferma che non sia la constatazione della presenza dell'idrato di calcio cristallizzato nel cemento che ha fatto presa, ciò che a rigore non è una prova perchè tutte le diverse teorie sull'idraulicità ammettono tale condizione. Inoltre c'è un difetto fondamentale nello stato presente delle nostre cognizioni sui cementi idraulici. Da molti anui si è preferito specialmente lo studio dei cementi a presa lenta mettendo da parte quello delle calci idrauliche e quello dei cementi a presa rapida, cosicchè se abbiamo

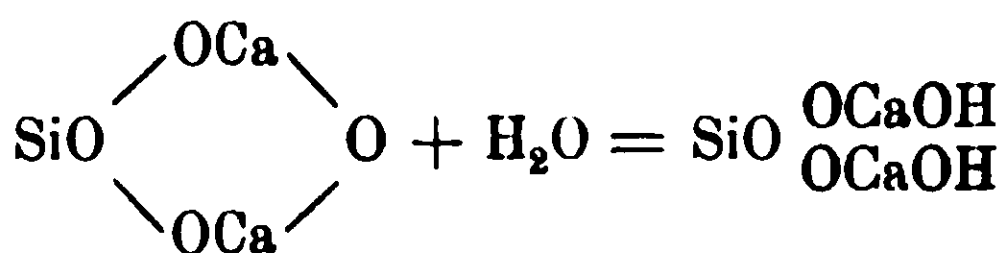
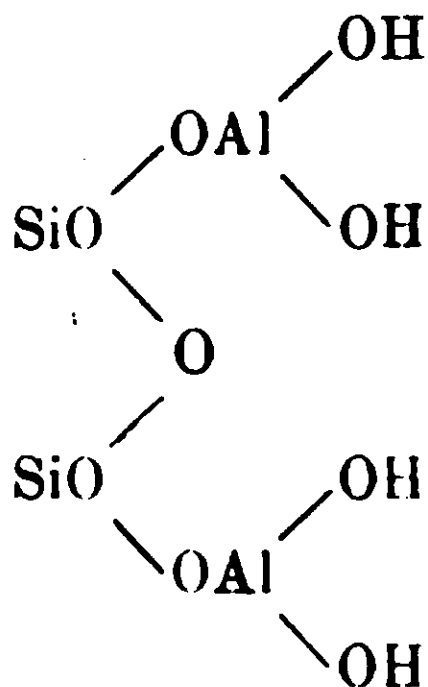
1896) io aveva già osservato come mentre Al_2O_3CaO ed $Al_2O_3\,2\,CaO$ messi nell'acqua davano delle malte compatte, $Al_2O_3\,3\,CaO$ invece dopo l'idratazione si riduceva in poltiglia.

qualche teoria generale dell' idraulicità che comprende tutti i cementi non abbiamo invece assolutamente alcun dato sperimentale che ci permetta di vedere se e fino a che punto i risultati dello studio dei cementi a presa lenta sieno applicabili alle calci idrauliche ed ai cementi a presa rapida.

A questo difetto si propose di supplire con un suo recente lavoro K. Zulkowski [1]. Egli comincia col dimostrare come nel cemento di scoria la calce che vi si aggiunge non è essenziale per la presa perchè questa è determinata dalla sola idratazione della scoria e può avvenire, in opportune condizioni, anche senza l' aggiunta di calce. La calce aggiunta non fa che agevolare l'idratazione e può essere sostituita da un alcale o da una terra alcalina.

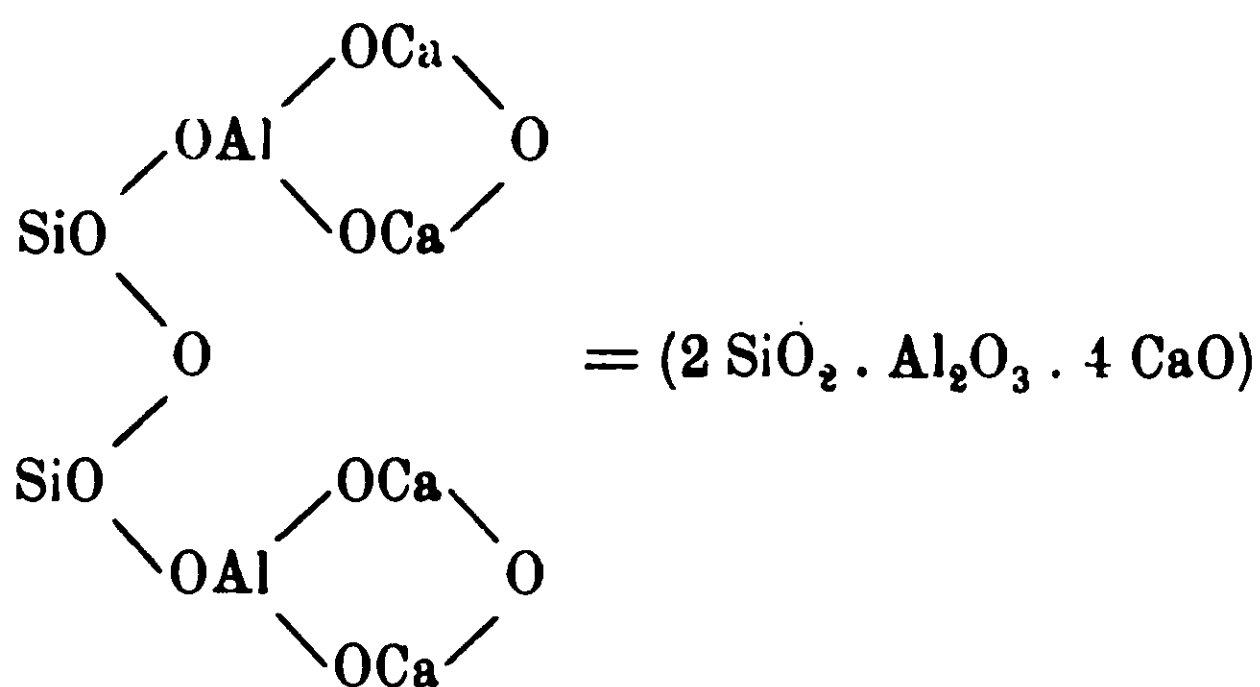
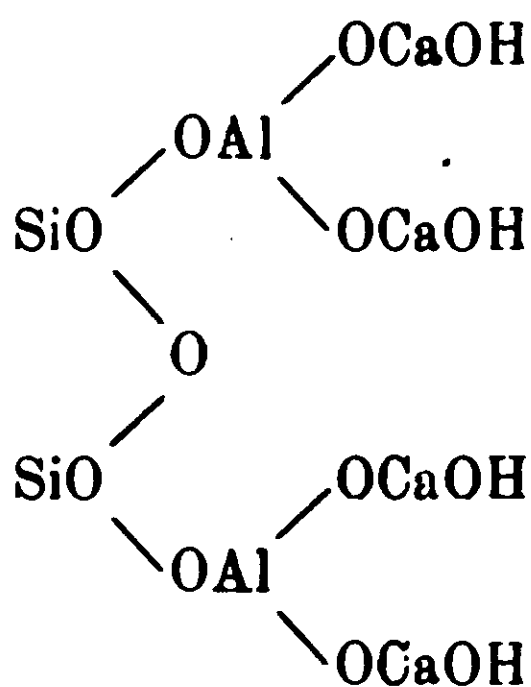
L'a. ammette che il composto idraulicamente attivo sia un silicato $2\,SiO_2 . Al_2O_2 . 4\,CaO$ che deriva dal silicato ortocalcico. Questo, secondo Kosmann e l'a. sarebbe un metasilicato basico

$$SiO \begin{array}{l} \diagup OCa \diagdown \\ \\ \diagdown OCa \diagup \end{array} O$$

che può idratarsi assorbendo una molecola di acqua

$$SiO \begin{array}{l} \diagup OCa \diagdown \\ \\ \diagdown OCa \diagup \end{array} O + H_2O = SiO \begin{array}{l} OCaOH \\ OCaOH \end{array}$$

Questo stesso silicato può assorbire dell'allumina senza perdere la sua capacità di saturazione verso la calce. Difatti la formola dell'argilla secondo Kosmann e l'a. essendo

(1) K. Zulkowski, Zür Erhartung thoorie des natürlicher. und Kunstlichon hydrauliachen Kalkes. Th. Ind. Zeit. 1898, 285. Ho avuto conoscenza di questo lavoro quando la parte sperimentale del mio era già completa.

ne possono derivare dei silicati doppi con la calce

```
            ,OCa\
      ,OAl       O
SiO/     \OCa/
   \
    O                = (2 SiO2 . Al2O3 . 4 CaO)
   /
SiO       ,OCa\
   \OAl/       O
       \OCa/
```

$$= (2\,SiO_2\,.\,Al_2O_3\,.\,4\,CaO)$$

nei quali questa si trova con la silice nello stesso rapporto che nel metasilicato basico. Questo silicato doppio è l'*idraulite* attivo allo stato vetroso e inerto allo stato cristallino; esso idratandosi dà

L'a. vuole estendere questa teoria a tutti i cementi idraulici sia naturali che artificiali e cerca di dimostrarne la giustezza sul Portland. In conseguenza suppone nel Portland una gran quantità di calce libera e si propone di estrarla senza considerare a questo proposito : 1° Che le osservazioni microscopiche di Le Ch. e Törn. nulla ci hanno fatto scorgere di simile. 2° Che il Portland è molto sensibile all'aggiunta di calce veramente libera e che basta 1 % di questa per renderlo incostante di volume.

Egli crede poter estrarre la calce libera per mezzo dell'acido cloridrico e dimostrare che il cemento così trattato ha ancora virtù idrauliche, ma bisogna osservare che il cemento è composto di grani di ineguale grossezza nei quali l'estrazione della calce non può essere a quel modo uniforme ed in conseguenza mentre i gra-

nelli più piccoli saranno integralmente attaccati, i granelli più grandi lo saranno solo superficialmente e conserveranno all'interno un nucleo inalterato ed attivo.

Con questo metodo egli trova che il cemento privato di 12, 14 e 16 $^0/_0$ di calce non fa più presa se impastato con l'acqua sola, ma la fa se si impasta con acqua di calce. Ne conclude che si può privare il Portland della *calce libera* che contiene senza che esso perda la virtù idraulica e che l'acqua di calce ha uno speciale potere idratante verso l'idraulite.

Queste conclusioni non mi sembrano pienamente giustificate. In primo luogo il cemento di Podol del quale l'a. si è servito è molto povero in calce (56,9 $^0/_0$) e la quantità di acqua assorbita è anormale e piccolissima cioè appena il 7,35 $^0/_0$. Siccome l'allumina è in quantità sufficiente (6,97) questa scarsa quantità di acqua di idratazione suppone o una cattiva macinazione od una eccezionale ricchezza in prodotti scoriacei; in ogni caso siamo lontani da un Portland tipico. Non si capisce molto come mentre il cemento integro fissi il 7,35 $^0/_0$ di acqua d'idratazione, il cemento col 10 $^0/_0$ di calce in meno ne assorba il 7,74 $^0/_0$.

L'analisi dei cementi idrati decalcificati mostra molti interessanti particolari. Dal paragone fra le quantità di SiO_2 e CaO trovate e quelle calcolate si vede (quadro qui sotto) che la silice è sempre in quantità minore di quella calcolata, mentre la calce ora è di più ora di meno di quella calcolata.

	Cemento con — 10 $^0/_0$ Ca	Cemento con — 12 $^0/_0$	Cemento con — 14 $^0/_0$	Cemento con — 16 $^0/_0$
SiO_2 trovato	23,20	22,31	25,19	26,28
" calcolato	24.87	25,34	26,13	27,40
CaO trovato	46,97	40,70	44,66	47,75
" calcolato	48,07	46,90	46,20	46,31
H_2O	7,74	8,08	7,35	5,22

Considerevole è la differenza nel cemento a — 12 $^0/_0$ dove la

calce secondo il calcolo dovrebbe essere 46,90 % mentre l'analisi ne dà il 40,70 %. Questa differenza, senza dubbio di origine sperimentale, vista la relativa concordanza delle altre analisi si spiega perchè la stessa sostanza sia la sola che non dimostra assorbimento di calce dopo la presa secondo il calcolo fatto dall'autore assorbimento che va crescendo progressivamente da 9 a 20 per 100 p. di silice nelle altre sostanze.

Quest'assorbimento di calce dimostra all'evidenza che i silicati del cemento erano stati intaccati dall'acido cloridrico con produzione di silice libera; perchè nè il silicato bicalcico nè l'alluminato di calcio idrato o anidro hanno proprietà di assorbire la calce.

In conclusione per quanto l'idea fondamentale del lavoro di Zulkowski sia come vedremo appresso molto vicina al vero, i risultati delle sue esperienze sono poco precisi e non permettono la generalizzazione che l'a. ha voluto trovare.

Le ricerche descritte in questa memoria furono da me intraprese allo scopo di contribuire alla soluzione di tale importante quistione.

I risultati delle stesse ci mettono in grado di affermare:

1. Che la teoria del Lo Chatelier ha bisogno di essere modificata in quella parte che riguarda il chimismo dell'idratazione e quindi la composizione dei prodotti idratati.

2. Che un unico processo chimico concludente agli stessi prodotti ultimi si svolge nella presa di tutti i cementi idraulici.

Parte Prima.

Della calce libera nei cementi idrati.

Da molti anni diversi tentativi sono stati fatti per determinare la quantità di calce libera nel cemento a lenta presa sia anidro che idrato, ma senza alcun risultato felice. Per tacere di altre ricerche più antiche accennerò solamente a quelle di Tomei ([1]) e di A. Hanenschild ([2]) che adoperarono diversi sali ammoniacali ed a quelle recentissime di Zulkowski già citate.

([1]) Tomei, Thonind. Z. 1895, 177.

([2]) Hanenschild, Thonind. Z. 1895, 239.

Durante l'estensione di questo lavoro infine ho avuto una sommaria conoscenza delle ricerche del Liamin comunicate da Schuljatschenko all'Associazione tedesca dei fabbricanti di Portland [1]. Il Liamin ha ricorso alla separazione con le soluzioni pesanti ed alla determinazione dell'acqua di idratazione; vedremo più oltre il valore dei pochi risultati da lui resi noti.

Io mi sono servito per le mie ricerche di un reattivo già noto da molto tempo, cioè di una soluzione di saccarosio. È noto come la calce sia viva che spenta si sciolga rapidamente e completamente in una tale soluzione; io ho avuto cura di assicurarmi con apposite esperienze preliminari non solo che la stessa, come è noto, non scioglie la magnesia, ma che inoltre nella condizione dei materiali da me usati non scioglie nemmeno il sesquiossido di ferro e l'allumina.

I prodotti sui quali ho esperimentato sono stati i seguenti:

1. Prodotti della Società anonima di Casal Monferrato:
   Calce idraulica in zolle;
   Calce eminentemente idraulica;
   Cemento a presa lenta;
   Cemento a presa rapida.
2. Prodotti della Società Pavin de Lafarge du Teil:
   Calce idraulica;
   Cemento grigio e lenta presa;
   Cemento bianco a lenta presa.

Questi prodotti mi sono stati graziosamente forniti dalle rispettive ditte alle quali offro qui i dovuti ringraziamenti.

Non ho creduto moltiplicare i campioni in esperimento perchè per quanto possa essere interessante nella pratica del costruttore il comparare i prodotti di diverse fabbriche altrettanto ciò è il più delle volte superfluo nelle esperienze puramente teoretiche stante l'uniformità di composizione e di metodi di preparazione oggi in uso.

Ho creduto però necessario l'esame dei prodotti del Teil per la speciale povertà in allumina che li rende interessantissimi e come delle vere pietre di paragone per le teorie sulla costituzione dei cementi idraulici.

[1] Vedi Thonind. Zeit. 1898, N. 1 e 7 Giugno.

I prodotti da me esperimentati furono dapprima fatti passare per uno staccio di 3000 maglie per centimetro quadrato poi messi in bocce a tappo smerigliato e conservati per l'uso. Una porzione degli stessi venne impastata con acqua di recente bollita e le focaccie messe ad indurire sotto una campana al riparo dall'anidride carbonica furono dopo 24 ore fatte in pezzi ed immerse nell'acqua distillata di recente bollita, dove rimasero per più mesi. Scorso questo tempo furono tolte dall'acqua asciugate rapidamente fra carta e messe a seccare sulla calce viva; quando furono perfettamente secche vennero polverate, passate allo staccio di 3000 maglie e conservate per l'uso.

Un trattamento alquanto diverso ebbe la calce in zolle che venne dapprima spenta e poi stacciata.

Si fece l'analisi dei prodotti anidri e si determinò l'acqua d'idratazione nei prodotti che avevano fatto presa.

Preparato così il materiale si presero un gran numero di bottiglie da 210 c/m^3 a bocca stretta e tappo smerigliato in ciascuna delle quali si versarono 200 cm^3 di soluzione di zucchero candito al 10 $^0/_0$ e un gr. di polvere di cemento anidro o idrato rispettivamente. Queste bottiglie venivano frequentemente agitate, di giorno in giorno se ne prelevavano alcune di ogni serie e tirando con una pipetta 50 cm^3 di liquido limpido vi si determinava per mezzo di una soluzione titolata di acido cloridrico la quantità di calce disciolta; determinazione che si ripeteva ancora con altri 50 cm^3.

I risultati delle esperienze sono riassunti nei due quadri seguenti che si riferiscono rispettivamonte ai cementi anidri ed idrati.

I numeri esprimono i centigrammi di ossido di calcio ceduti alla soluzione di zucchero da un grammo di cemento (anidro o idrato) ed è bene tener presente che ogni numero è la media di più determinazioni concordanti.

SERIE ANIDRA

Num. dei giorni	Monferrato Calce idraulica	Monferrato Calce eminentemente idraulica	Monferrato Portland	Monferrato presa rapida	Lafarge Calce	Lafarge Cemento grigio	Lafarge Cemento bianco
1	23,00	15,40	7,80	8,10	18,70	9,40	12,00
2	23,50	19,70	9,50	10,00	19,50	10,30	13,00
3	25,20	19,40	9,70	10,70	19,90	10,50	—
4	25,00	19,80	10,20	—	20,20	10,50	—
5	25,00	19,80	10,30	—	20,20	—	—
7	24,50	19,55	13,40	10,40	20,20	10,00	13,60
14	—	—	—	—	—	11,10	13,60
21	—	—	—	—	—	—	—
28	—	—	—	—	—	11,80	—
35	—	—	11,60	—	—	13,00	—
38	—	—	—	9,40	—	—	—
43	—	—	—	9,40	—	13,10	—
108	—	—	14,60	—	—	—	—
138	24,60	18,00	—	9,40	19,40	13,60	—

SERIE IDRATA

Num. dei giorni	Monferrato Calce idraulica	Monferrato Calce eminentemente idraulica	Monferrato Portland	Monferrato presa rapida	Lafarge Calce	Lafarge Cemento grigio	Lafarge Cemento bianco
1	26,20	—	12,20	7,30	19,70	14,4	17,60
2	27,00	18,00	16,40	9,20	22,80	15,20	18.00
3	26,40	—	17,00	9,60	23,20	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—
5	26,00	—	17,00	—	23,10	—	18,90
6	—	—	17,80	—	—	—	—
7	27,00	—	17,20	9,60	23,20	16,00	18,80
14	—	18,10	—	—	22,30	16,00	18,80
21	—	18,00	—	—	22,20	—	18,50
28	—	—	—	—	—	16,00	—
35	—	18,00	17,00	9,60	—	—	18,00
40	—	—	17,00	—	—	—	18,00
52	—	—	17,00	—	—	—	18,20
115	—	—	—	—	—	—	—
121	—	—	—	—	22,20	—	18,60
129	—	—	17,00	9,60	—	16,00	—
160	—	—	—	—	—	—	—

Prima di passare alle necessario considerazioni sulla quantità di calce perduta dai diversi cementi osserviamo dall'andamento delle cifre il modo come gli stessi cedono la calce.

Vediamo che i prodotti anidri si dividono nettamente in due gruppi cioè le calci idrauliche ed i cementi a presa rapida che cedono sin dal primo giorno quasi tutta la calce disponibile ed i cementi a lenta presa, cotti fortemente, per i quali la quantità di calce va crescendo lentamente sino a circa un mese dopo l' inizio delle prove. Questo comportamento dei cementi a lenta presa è perfettamente di accordo con quanto si sa sullo svolgersi del processo di idratazione e di indurimento negli stessi. I prodotti idrati invece, ed anche ciò è conforme alle teorie, danno sin dai primi giorni tutta la calce disponibile la quale non aumenta più anche dopo moltissimo tempo.

Sin da adesso vediamo adunque nettamente che nei cementi a lenta presa anidri conformemente alle conclusioni tratte degli studi microscopici non c' è calce libera in quantità degna di nota, ma essa vien man mano messa in libertà dall' azione dell' acqua sul cemento.

Ciò posto possiamo procedere oltre e mettere in relazione la quantità di calce ceduta da ciascun cemento con la composizione chimica dello stesso. Questo raffronto è fatto nel quadro seguente:

		Monferrato Calce idraulica	Monferrato Calce eminentemente idraulica	Monferrato Portland	Monferrato Presa rapida	Lafarge Calce	Lafarge Cemento grigio	Lafarge Cemento bianco
Composizione chimica.	SiO_2	14,72	23,60	21,39	24,09	23 27	29,42	25,[illegible]1
	F_2O_3	0,83	2,53	3,80	3,02	0,49	1,59	0,73
	Al_2O_3	6,44	5,42	7,39	8,42	2,33	3,29	2,75
	CaO	60,04	53,50	62,85	55,44	60.71	59,13	62,61
	MgO	1,11	1,13	1,37	4,10	0,48	2,27	1,50
	Perdita al fuoco	(1) 17,22	12,64	2,96	2,40	7,62	5,09	6,43
Reazione con la eoluzione di zucchero. Cementi anidri.								
Calce perduta		24,50	19,50	14,60	9,40	20,20	13,60	13,60
Calce corrispondente ad Al_2O_3 (per $3Al_2O_3 2CaO$)		1,42	2,03	2,77	3,15	0,66	1,23	1,03
Calce residua		33,32	31,97	45,48	42,89	45,88	44,30	47,98
Reazione con la eoluzione di zucchero. Cementi idrati.								
Perdita alla calcinazione		20,68	20,86	20,72	15,38	12,99	14,21	13,78
Acqua assorbita nella presa da 1 gr. di prodotto anidro		4,22	9,40	18,31	13,30	5,85	9,60	8,05
Calce perduta		25,40	18,00	17,60	9,60	22,20	16,00	18,60
Calce perduta rapportata ad 1 gr. di prodotto anidro		26,32	19,87	20,81	11,09	23,57	17,70	[illegible]0,22
Calce corrispondente ad Al_2O_3 rapportata ad 1 gr. di prodotto anidro		2,42	2,03	2,77	3,15	0,66	1,23	1,03
Calce residua id. id.		31,10	31,60	39,27	41,20	42,51	40,20	41,36
SiO_2 nel silicato di calcio residuo		32,12	42,08	35,26	36,89	35,36	42,25	38,42
SiO_2 nel silicato di calce residuo fatte le necessarie correzioni		36,82	36,20	—	36,44	—	39,55	37,10

(1) CO_2 5,50 % allo stato anidro.

La composizione chimica si è quella dei cementi allo stato anidro, cioè prima di venir impastati coll'acqua e far presa, e quindi la perdita al fuoco comprende per le calci idrauliche anche l'acqua di estinzione e l'anidride carbonica che possono contenere per incompleta cottura. La calce perduta è dedotta dai quadri precedenti. La calce corrispondente ad Al_2O_3 rappresenta quella quantità di calce, sempre piccola del resto, che si considera allo stato di alluminato 3 Al_2O_3 . 2 CaO : giustificherò nella seconda parte di questa memoria questo modo di calcolare. La calce residua è quella che resta nel cemento detratta la perduta. Silice nel silicato residuo vale a dire il $^0/_0$ di silice che si calcola nel silicato formato, per ipotesi, dalla calce residua e da tutta la silice del cemento. Le stesse notazioni valgono per la serie dei cementi idrati, ma in questa per rendere le due serie paragonabili si è riportato col calcolo la calce perduta ad 1 gr. di prodotto anidro.

Ciò posto possiamo dedurre a prima vista quanto segue:

1. La quantità di calce perduta dal cemento anidro è sempre inferiore a quella perduta dal cemento idrato. La differenza piccola per le calci idrauliche ed i cementi a presa rapida è importante invece pei cementi a presa lenta.

Questo fatto può spiegarsi in due modi.

C'è in primo luogo una difficoltà di ordine sperimentale: I cementi a lenta presa anidri checchè si faccia finiscono sempre col far presa nella maggior parte dei saggi la prima notte dopo l'inizio delle esperienze e per quanto si faccia poi per sminuzzare la massa con una bacchetta dei grani restano sempre; quindi una parte di calce sfugge alla soluzione. Questo fatto non avviene, ben si capisce, coi cementi idrati che hanno già subita la presa.

Le differenze però sono troppo rilevanti per poter essere attribuite alla cagione sopradetta. Per darcene ragione completamente possiamo supporre che l'azione idratante della soluzione di saccarosio sia meno energica di quella dell'acqua pura o più precisamente che esistano nei cementi a lenta presa delle combinazioni che capaci di reagire con l'acqua non reagiscono invece con una soluzione di saccarato di calcio. Mi riserbo d'investigare in seguito questo argomento: non potrei ad ogni modo ammettere una spiegazione basata sulla particolare energia idratante che Michaelis, Zulkowski ed altri attribuiscono alla calce rispetto ai prodotti eco-

riacci, perchè in questo caso si tratta dell'idratazione di un silicato basico che potrebbe mettere in libertà dell'altra calce.

2. Nei cementi idrati il $^0/_0$ di silice nel silicato di calcio residuo è costante. Questo punto richiede alcune considerazioni perchè le cifre della penultima linea del quadro hanno bisogno di alcune correzioni.

Per la calce idraulica in zolle di Monferrato bisogna tener presente che la stessa contiene, allo stato di calce viva, il 5,50 $^0/_0$ di anidride carbonica: la calce unita a questa anidride carbonica come carbonato non ha, come ben si comprende, alcuna parte nel processo idraulico e bisogna dunque sottrarla da quella che sta nel silicato residuo; ciò porta in quest'ultimo la silice a 36,82 $^0/_0$. Ciò fatto vediamo che nei sette cementi analizzati, differenti sia per proprietà tecnichè che per composizione chimica il $^0/_0$ di silice nel silicato di calcio, che insieme con l'idrato di calcio rappresenta il prodotto principale dell'idratazione, oscilla solamente fra il 35,26 e 42,25 $^0/_0$, grado di approssimazione che potrebbe bastare trattandosi di prodotti commerciali, ma in realtà le differenze di composizione sono anche più lievi. È noto come nei cementi idraulici si ritrovino in piccola quantità dei prodotti scoriacei caratterizzati da una resistenza ai reattivi chimici maggiore di quella della massa del cemento, ma non abbiano sin'oggi alcuna determinazione della composizione di questi prodotti nè della quantità degli stessi che si ritrovano nei diversi cementi. Io ho supposto che queste sostanze idraulicamente incerti potevano produrre le discordanze osservate nella composizione del silicato residuo, ne ho fatto perciò la ricerca nei cementi in esame e quando le ho trovate ne ho determinate la quantità e la composizione centesimale. A questo scopo ho preso 10 gr. di cemento anidro e li ho stemperati nell'acido cloridrico allungato, ho raccolto su filtro l'insolubile e l'ho lavato rapidamente con acido cloridrico concentrato e poi con acqua sino a neutralità. Dal residuo così ottenuto tolsi la silice libera per mezzo della soluzione bollente di carbonato sodico e dopo conveniente lavaggio pesai il residuo, previo disseccamento a 100°. Lo stesso trattamonto lo ripetei pei i cementi idrati dove trovai, quando il cemento anidro lo conteneva, lo stesso residuo nelle stesse proporzioni ciò che dimostra la completa inattività idraulica di esso. Queste sostanze si presentano sotto forma di polveri dure di color

bruno o nero lucente, attaccabili solo parzialmente dall'acido cloridrico concentrato e disgregate completamente dai carbonati alcalini in fusione.

Fra i cementi in esame erano privi, o non contenevano che quantità insignificanti di questi prodotti, la calco idraulica ed il cemento a lenta presa di Monferrato e la calce Lafarge. Nei cementi restanti invece la scoria era presente nelle seguenti proporzioni (media di più determinazioni)

Monferrato.	Calce eminentemente idraulica.	Scoria %	11,535
"	Cemento a presa rapida	" "	0,765
Lafarge	Cemento grigio	" "	6,610
"	" bianco	" "	2,090

L'analisi della stessa ha dato i seguenti risultati:

		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Monferrato.	Calce eminentemente idraulica	39,18	22,31	7,11	1,18	tr.
"	Cemento a presa rapida	57,14	15,86	2,89	—	tr.
Lafarge.	Cemento grigio	48,31	12,60	2,44	5,07	tr.
"	bianco	65,99	18,38	6,54	6,73	tr.

Ciò posto in base a queste analisi ed alla quantità percentuale di scoria possiamo calcolare quanta parte di silice, allumina, sesquiossido di ferro e calce dei rispettivi cementi sia impegnata nella scoria come si vede nel quadro seguente:

		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
Monferrato.	Calce eminentemente idraulica	4,52	2,57	0,81	0,13
"	Cemento a presa rapida	0,44	0,12	0,02	—
Lafarge.	Cemento grigio	2,92	0,85	0,16	0,33
"	" bianco	1,37	0,38	0,13	0,14

La silice e l'allumina imoegnate nella scoria non avendo virtù idrauliche devono essere diffalcate dalla composizione del silicato residuo, ed i valori di questa ottenuti eseguendo tale correzione sono segnati nell'ultima linea del quadro.

Vediamo adesso che il per cento di silice del silicato di calcio residuo oscilla solamente fra 35,26 e 39,55 $^0/_0$ e se escludiamo il cemento grigio Lafarge [1] fra 35,26 e 36,82. La cifra 39.55 data dal cemento grigio si spiega con la sua eccezionale ricchezza in silice e la particolare composizione: Le Chatelier (mem. cit.) ci ha fatto conoscere come questi cementi risultino da un miscuglio di calce spenta, silicato monocalcico, silicato bicalcico ed una massa cristallina a base di $SiO_2 \, 3 \, CaO$. Questa composizione è confermata dall'analisi del cemento: infatti deducendo da 29,42 $^0/_0$ di silice il 3 $^0/_0$ che sta nella scoria il resto (26,42 $^0/_0$) richiede per passare allo stato di $SiO_2 \, 2 \, CaO$, 50 $^0/_0$ di CaO; il cemento contiene 59 $^0/_0$ di CaO, ma ne cede alla soluzione di zucchero 17,70 $^0/_0$ molto di più dunque del 9 $^0/_0$ disponibile (senza tener conto di quella che sta combinata col 3,29 $^0/_0$ di Al_2O_3) e siccome $SiO_2 \, 2 \, CaO$, come appresso dimostrerò, è perfettamente stabile nella soluzione di zucchero così bisogna ammettere che il cemento contiene una certa quantità di SiO_2CaO che aumenta il $^0/_0$ di silice nel silicato di calcio residuo.

Resta così dimostrato quanto ho asserito da principio cioè che in tutti i cementi esaminati (e quindi in tutti i cementi in generale) i prodotti della presa sono qualitativamente gli stessi cioè dell'idrato di calcio, dell'alluminato di calcio idrato ed un silicato di calcio idrato che ha la composizione del silicato bicalcico $SiO_2 \, 2 \, CaO$ con 35 $^0/_0$ SiO_2 [2]. Queste conclusioni richiedono qualche spiegazione.

Che l'alluminato di calcio reagisca con l'acqua per se e indipendentemente dal silicato risulta dal fatto che i cementi esperimentati contenevano delle quantità di allumina variabile dal 2,33 all'8,42 $^0/_0$ e ciò non di meno la composizione del silicato residuo non è stata influenzata; ciò conferma le induzioni di Spencer e Newberry. Riguardo alla composizione dell'alluminato di calcio idrato che si ottiene nella presa è bene tener presente che io ho calcolato la composizione dell'alluminato residuo secondo la formola $3 \, Al_2O_3 \, 2 \, CaO$ perchè dalle esperienze dirette sugli alluminati (esposte nella se-

[1] Il cemento bianco non è che un miscuglio di calce idraulica e cemento grigio.

[2] SiO_2CaO richiede 51,85 $SiO_2 \, 3 \, CaO$ 26,42 $^0/_0$ di silice — Il silicato bicalcico corrisponde al $SiO_3 \, 3 \, CaO$ di Rivot.

conda parte) risulta che tale composizione ha l'insolubile della reazione fra gli alluminati di calcio e la soluzione di zucchero; ma nell'idratazione di un cemento l'alluminato non reagisce che con l'acqua o con una soluzione di idrato di calcio sempre in quantità limitata: in tali condizioni esso non può che idratarsi senza cambiare di composizione centesimale.

Riguardo al silicato di calcio, poichè il silicato residuo è il silicato bicalcico ne deriva che l'ipotesi dello Chatelier sulla reazione che determina la presa

$$SiO_2\,3\,CaO + A_q = SiO_2CaO\;2{,}5\;H_2O + 2\,Ca\,(OH)_2$$

è errata. Ciò del resto poteva sospettarsi considerando la quantità di acqua assorbita dal cemente nell'idratazione: il Portland da me adoperato richiederebbe per l'idratazione del solo silicato di calcio nel senso dell'equazione dello Chatelier 29,5 parti di acqua per cento parti di cemento o in altri termini darebbe un cemento idratato col 22,8 $^0/_0$ di acqua senza tener conto di quella necessaria all'idratazione degli alluminati; mentre effettivamente lo stesso cemento idratato non ne contiene che il 18,31 $^0/_0$.

In questo ordine di idee ho creduto interessante determinare l'acqua di idratazione contenuta nei cementi idrati privati dalla calce libera per mezzo della soluzione di zucchero.

I diversi prodotti seccati prima a 95^0 hanno dato:

		rosso nascente	ciriegio chiaro	totale [1]
Monferrato.	Calce in zolle	16,23	3,89	20,12
„	„ eminentemente idraulica	15,89	6,30	22,19
„	Cemento presa lenta	19,47	3,36	22,83
„	„ „ rapida	25,90	2,50	28,40
Lafarge.	Calce	4,53	1,21	5,74
„	Cemento grigio	6,61	1,93	8,54

Queste sostanze perdono l'acqua in modo caratteristico [2] per-

[1] Questo valore comprende anche la grande quantità di CO_2 contenuta in qualcuna delle calci idrauliche esperimentate.

[2] È ben tener presente che esse non contengono idrato di calcio.

chè c'è un arresto perfettamente definito alla temperatura del rosso nascente: ma oltre questo fatto molto interessante quel che sorprende al più semplice colpo d'occhio è la gran differenza nella quantità di acqua di idratazione fra i prodotti poveri in allumina di Lafarge e quelli ricchi in allumina di Casal Monferrato. Ma c'è ancora di più perchè, come vedesi, in tutti i prodotti la quantità di acqua cresce in modo approssimativamente proporzionale al $^0/_0$ in allumina.

Questo fatto, data la rispettiva proporzione di SiO_2 ed Al_2O_3 nei cementi, ci autorizza ad ammettere che le sostanze esaminate contengono un silicato idrato povero in acqua d'idratazione ed un alluminato che ne è molto ricco è perciò che il silicato idrato che si forma nella presa deve contenere poca acqua di idratazione.

Ciò è confermato dai risultati delle esperienze dirette esposte nella 2ª parte di questo lavoro.

Per completare l'esposizione di questa prima parte mi resta a dir qualche cosa dei pochi risultati publicati sullo stesso argomento dal Liamin [1].

Questi ha cercato di separare l'idrato di calcio nel cemento Portland idrato servendosi delle soluzioni pesanti (ioduro di metilene diluito con benzolo) ed ha controllati i risultati di questo metodo con un altro del tutto diverso cioè determinando l'acqua di idratazione a 150° (acqua degli idrosilicati di calcio) ed a 480° (acqua dell'idrato di calcio). I due metodi gli hanno dato risultati concordantissimi ed applicandoli a 5 campioni diversi di Portland ha trovato:

			Idrato di calcio libero $^0/_0$		
dopo	7	giorni	15,1	a	22,9
„	28	„	27,1	„	29,5
„	60	„	30,9	„	33,15
„	180	„	31,6	„	33,6
„	1	anno	32,0		

Ha poi sperimentato sul cemento a presa rapida ed ha trovato:

			Idrato di calcio libero $^0/_0$		
dopo	28	giorni	1,9		
„	2	mesi	1,2	e	2

(1) Th. Zeit. 1898, p. 400.

La quantità di idrato di calcio libero trovato nel Portland è eccessiva, essa corrisponde a 24,9 % di ossido di calcio nel cemento idrato ossia a circa 34 % nel cemento anidro cioè quasi il doppio di quel che risulta dalle mie esperienze. Questo risultato anormale è dovuto ai metodi adoperati: il metodo delle soluzioni pesanti non è così delicato da permettere la separazione dei componenti di una sostanza a tessitura così minuta come il Portland [1] e l'altro metodo adottato come controllo è erroneo. Dalle esperienze di sopra riportate e da quelle dirette nella seconda parte di questo lavoro risulta che il silicato di calcio idrato non perde tutta la sua acqua che alla temperatura del rosso vivo e che perciò il Liamin attribuendogli solo quella perduta alla temperatura di 150° doveva per necessità trovare una quantità di idrato di calcio di molto superiore al vero [2]. I due metodi davano quindi tutti e due errore in eccesso e ciò spiega la concordanza dei risultati.

È notevole come questa supposizione che il silicato di calcio idrato perde tutta la sua acqua al 150° si sia mantenuta per molto tempo (dando origine anche a discussioni teoretiche sullo stagionamento dei cementi etc.) senza alcuna seria base sperimentale.

Parte Seconda.

Dei silicati e degli alluminati di calcio.

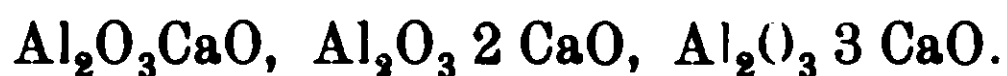
Nella prima parte di questo lavoro ho esaminato il comportamento dei cementi colla soluzione di zucchero. In questa seconda

(1) Törnebohm (mem. cit.) nelle sue ricerche sulla composizione dell'alite riconosce l'impossibilità pratica di separare perfettamente i diversi ingradienti del Portland per mezzo delle soluzioni pesanti. Anche nel caso molto più facile della separazione per mezzo delle soluzioni pesanti delle sostanze adoperate per adulterare il Portland non si hanno risultati soddisfacenti; W. Fresenins (Zeitschrift f. Angew. Chom. 1898, pag. 451) dice a questo proposito: Non mi è riuscito di ottenere risultati soddisfacenti perchè la finezza della macinazione rende difficile la discesa delle particelle solide più decise del liquido.

(2) Michaëlis sostenne già (Die Hydraulische Mörteln etc. pag. 209) contro Feichtinger che i cementi idrati non perdessero tutta l'acqua al di sotto di 500°; più tardi questo fatto è stato dimostrato anche del Candlat (Ciments et chaux hydrauliques, 1891, pag. 271) il quale esperimentando sul cemento integro riconobbe che verso 450 c'era un arresto nella perdita di acqua.

parte esporrò i risultati di alcune mie ricerche sugli alluminati e sui silicati di calcio puri, fatte allo scopo di convalidare e rischiarare i risultati ottenuti nella prima parte e trarne quindi le necessarie conclusioni.

Gli alluminati di calcio li ho preparati scaldado al forno Schloesing dei miscugli di allumina e calce nelle proporzioni richieste dalle formole

$$Al_2O_3CaO, \; Al_2O_3\,2\,CaO, \; Al_2O_3\,3\,CaO.$$

I silicati di calcio li ho preparati con lo stesso procedimento (1) ma mentre il SiO_2CaO fonde facilmente allo Schloesing ed il $SiO_2\,2\,CaO$ più difficilmente, il miscuglio $SiO_2\,3\,CaO$ non venne a fusione nello stesso forno, malgrado che il recipiente di platino che lo conteneva si fosse parzialmente fuso. Del resto che la temperatura di fusione di questa sostanza sia superiore a quella del platino è dimostrato dal fatto che essa non fonde al cannello a gas luce ossigeno. Il Le Chatelier aveva già annunziato che la stessa sostanza non fonde nel forno a vento di S. C. Deville ed è perciò tanto più notevole il fatto che i signori Spencer e Newberry siano riusciti a farle subire una semi-vetroficazione con un forno Fletcher scaldato a gassolina. Quello che è più notevole ancora si è che la massa semi-vetrificata da essi ottenuta restava stabile a freddo, cioè non si sgretolava spontaneamente. Ora bisogna notare che quando il miscuglio $SiO_2\,3\,CaO$ si espone al dardo ossidrico esso si addensa fortemente e subisce un parziale rammollimento alla superficie, ma col raffreddamento si riduce invariabilmente in polvere. Dalle ricerche di G. Oddo (2) risulta inoltre che anche scaldato alla temperatura dell'arco elettrico questo miscuglio non perde che in parte la proprietà di sgretolarsi spontaneamente col raffreddamento. Questi fatti mi fanno nascere il sospetto che una qualche impurezza determinasse la maggiore fusibilità nelle esperienze di Spencer e Newberry. Gli stessi usavano un forno composto di una pasta di Portland con gesso di Parigi e soda grezza e nello stesso scaldavano il miscuglio senza l'aiuto di altro

(1) Essi contenevano un % di SiO_2 alquanto superiore a quella teoretica e propriamente SiO_2CaO 53,3, $SiO_2\,2\,CaO$ 36,6, $SiO_2\,3\,CaO$ 27,6.

(2) Rendicon. R. Acc. dei Lincei, 1896, vol. V.

recipiente: nulla di più facile che un poco di soda volatilizzatasi dalle pareti del forno si sia fissata nel miscuglio e ne abbia determinata la facile vetrificazione.

Cio non altera del resto per nulla tutte le altre conclusioni dei signori Spencer e Newberry.

Gli alluminati ed i silicati di calcio, preparati nel modo detto di sopra, li ho studiati sia riguardo al comportamento colla soluzione di zucchero che riguardo al meccanismo dell'idratazione.

Lo studio del comportamento colla soluzione di zucchero l'ho fatto col metodo stesso usato pei cementi, mettendo cioè 1 gr. di sostanza in 200 cm^3 di soluzione.

I risultati ottenuti sono riportati nel quadro seguente:

Num. dei giorni	Al_2O_3AaO	$Al_2O_3\,2\,CaO$	$Al_2O_3\,3\,CaO$	SiO_2CaO	$SiO_2\,2\,CaO$	$SiO_2\,3\,CaO$ [1]
1	4,50	18,00	32,50	0,80	3,60	12,60
3	6,40	20,30	31,20	1,20	4,00	14,80
4	8,70	27,00	40,60	1,20	4,00	16,00
9	10,70	33,80	47,00			

dall'ispezione degli stessi vediamo che gli alluminati ed i silicati si comportano in modo del tutto diverso.

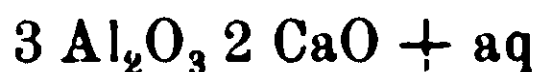
Gli alluminati perdono tutti una proporzione notevole di calce (la soluzione non contiene allumina) e calcolando per ciascuno di essi in base alla composizione centesimale primitiva ed alla calce perduta la composizione dell'alluminato residuo si ha

	Al_2O_3	CaO	CaO % nell'alluminato residuo
da Al_2O_3CaO	64,35	24,80	27,77
„ $Al_2O_3\,2\,CaO$	47,66	18,60	28,09
„ $Al_2O_3\,3\,CaO$	37,77	15,30	28,87

tutti e tre gli alluminati adunque reagendo colla soluzione di zuc-

[1] Miscuglio di SiO_2CaO e 2 CaO fortemente calcinato.

chero mettono in libertà quantità variabili di calce dando lo stesso alluminato idrato

$$3\ Al_2O_3\ 2\ CaO + aq$$

pel quale si calcola

$$CaO\ 26,70 \qquad Al_2O_3\ 73,20$$

ciò spiega perchè abbia dovuto nel calcolare le mie esperienze ammettere l'esistenza di questa sostanza nei cementi *trattati con la soluzione di zucchero.*

In quanto ai silicati vediamo invece che il silicato monocalcico ed il bicalcico non perdono che delle piccole quantità di calce: credetti da principio che queste provenissero da un difetto di preparazione, ma le sostanze rifuse per lungo tempo e poi saggiate di nuovo mi diedero gli stessi risultati. Ne conclusi che la piccola quantità di calce che si trova nella soluzione di zucchero proviene da un po' di sostanza disciolta. Questo risultato non altera in alcun modo le conclusioni tratte dalle esperienze esposte nella prima parte, perchè il silicato ortocalcico è praticamente insolubile nella soluzione di saccarato di calcio; ma anche che se ne volesse tener conto non si sarebbe che avvalorare di più le conclusioni già tratte. Infatti si supponga che il silicato bicalcico si scioglie integralmente o pure che cede alla soluzione di zucchero un silicato più basico, ciò, volendo apportare ai risultati la corrispondente correzione, non farà che abbassare un poco il $^0/_0$ in silice del silicato residuo e quindi avvicinare di più i risultati ottenuti a quelli teoretici.

In quanto ai risultati ottenuti dal miscuglio $SiO_2CaO + 2\ CaO$ riscaldato al cannello gas luce-ossigeno bisogna considerare che questo miscuglio, soggetto a ripetuti tentativi di fusione era diventato abbastanza impuro; perciò la quantità di CaO ceduta è alquanto inferiore a quella richiesta dalla scissione in $SiO_2 2CaO + CaO$.

Le esperienze descritte ci mostrano il comportamento dei silicati e degli alluminati *da soli* verso la soluzione di zucchero, ma per avere delle condizioni paragonabili a quelle che si ritrovano nei cementi era ancora necessario esaminare il comportamento delle stesse sostanze in miscuglio. Le esperienze fatte a questo proposito sono riunite nel quadro seguente:

Alluminati con Silicati

Dopo 9 giorni	$^1/_2$ gr. Al_2O_3 2 CaO + $^1/_2$ gr. SiO_2CaO	$^1/_2$ gr. Al_2O_3 2 CaO + $^1/_2$ gr. SiO_2 2 CaO	$^1/_2$ gr. Al_2O_3 2 CaO + $^1/_2$ gr. SiO_2 3 CaO
Trovato	22,60 e 22,20	19,40 e 19,60	25,80 e 25,80
Calcolato	17,50	18,90	24,90

	$^1/_2$ gr. Al_2O_3CaO + $^1/_2$ gr. SiO_2CaO	$^1/_2$ gr. Al_2O_3 2 CaO + $^1/_2$ gr. SiO_2CaO	$^4/_2$ gr. Al_2O_3 3 CaO + $^1/_2$ gr. SiO_2CaO
Trovato dopo 4 giorni	6,20	17,20	22,00
" " 10 giorni	8,00	20,00	27,00
" " 53 giorni (altra serie di esperienze)	8,00 e 8,00	19,20 e 19,60	29,00 e 28,60
Calcolato	5,95	17,50	24,10

I risultati ottenuti ci dimostrano che i silicati bicalcico e tricalcico restano indifferenti verso gli alluminati, ma che il silicato monocalcico si combina agli stessi con eliminazione di calce, ciò che è fatto manifesto dell' eliminazione di una quantità di calce superiore alla somma di quelle date da ciascuno dei composti per se.

A confermare questo fatto stabilii una nuova serie di esperienze nelle quali ad un grammo di ciascun alluminato aggiunsi la quantità di silice idrata necessaria a trasformare tutta la calce messa in libertà in SiO_2CaO. Ebbi così la conferma delle esperienze precedenti perchè malgrado l' avidità con la quale la silice toglie la calce alle soluzioni di saccarato pure una notevole quantità di CaO fu messa in libertà:

Alluminati + Silice			
Giorni	1 gr. Al_2O_3CaO + gr. 0,175 idrato silicico ([1])	1 gr. Al_2O_3 2 CaO + gr. 0,55 idrato silicico	1 gr. Al_2O_3 3 CaO + gr. 0,77 idrato silicico
7	6,60	18,00	38,80
16	10,00	25,20	38,80

Queste due serie di esperienze ci dimostrano adunque un fatto nuovo ed interessante cioè che il silicato monocalcico (ottenuto per fusione) è capace di combinarsi cogli alluminati con eliminazione di una certa quantità di calce.

Data la composizione del silicato e degli alluminati impiegati e conosciuta la quantità di calce messa in libertà possiamo calcolare il rapporto nel quale restano la silice, la calce e l'allumina nelle combinazioni formate:

Alluminati con silicati

da Al_2O_3CaO	con SiO_2CaO	4 SiO_2	3 Al_2O_3	6 CaO	I
„ Al_2O_3 2 CaO	„ „	2 SiO_2	Al_2O_3	6 CaO	II
„ Al_2O_3 3 CaO	„ „	5 SiO_2	2 Al_2O_3	4 CaO	III

([1]) Col 30,2 % di H_2O.

Alluminati con silice

da Al_2O_3CaO	$+ SiO_2$	SiO_2	$3 Al_2O_3$	$2 CaO$	IV
„ $Al_2O_3 2 CaO$	+ „	$2 SiO_2$	$3 Al_2O_3$	$3 CaO$	V
„ $Al_2O_3 3 CaO$	+ „	$4 SiO_2$	Al_2O_3	CaO	VI

Fra i rapporti così determinati alcuni corrispondono a quelli di combinazioni già note, così il II a quella della Thompsonite ed il VI a quella dell'Anorthite, gli altri non sono certamente più complicati di quelli che si ritrovano nella maggior parte delle zeoliti. Ciò malgrado mi affretto a dichiarare che io do questa parte del mio lavoro come una semplice notizia preliminare destinata a riserbarmi per qualche tempo questo ramo di ricerche. Saranno necessarie lunghe e delicate esperienze per stabilire in modo certo quale è lo stato finale dei varii miscugli e quale la combinazione formata.

L'idratazione degli alluminati e dei silicati di calcio l'ho studiata sia rispetto all'acqua distillata che all'acqua di calce.

Il comportamento degli alluminati di calcio verso l'acqua distillata è stata da me resa nota in un'antecedente publicazione [1] e ne riassumo qui la descrizione.

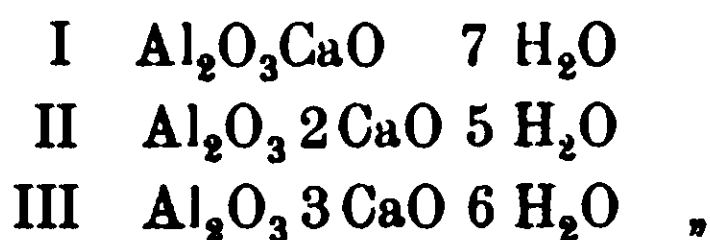
" *L'azione dell'acqua distillata.* Mettendo i tre corpi in presenza di una piccola quantità di acqua si ha idratazione con aumento di volume ed inalzamento di temperatura; il corpo $Al_2O_3 3 CaO$ dopo l'idratazione si riduce in poltiglia mentre gli altri due restano in masse più o meno coerenti. Nel corpo Al_2O_3CaO l'idratazione si compie in due fasi: al principio la massa fa presa e diviene di color grigiastro, poi una trasformazione si inizia negli strati superficiali e si estende poco a poco ai profondi, per la quale la massa diviene di color bianco e meno compatta.

La determinazione (per calcinazione al bianco) della quantità di acqua assorbita ha dati i seguenti risultati:

Al_3O_3CaO massa grigia	sost. gr.	1,7482	perd.	0,5938	%	33,96	(1:4,5)
„ „ bianca	„ „	0,6858	„	0,3015	„	43,81	(1:6,8)
$Al_2O_3 2 CaO$	„ „	1,8849	„	0,5454	„	28,92	(1:5)
$Al_2O_3 3 CaO$	„ „	2,1950	„	0,6240	„	28,42	(1:6)

[1] Bend. R. Acc. delle Scienze Fis. e Mat. di Napoli, 1896.

donde risulta che dopo l'idratazione i corpi messi in esperimento possono venir rappresentati dalle formole

$$\text{I} \quad Al_2O_3CaO \quad 7\,H_2O$$
$$\text{II} \quad Al_2O_3\,2\,CaO\;5\,H_2O$$
$$\text{III} \quad Al_2O_3\,3\,CaO\;6\,H_2O$$ „

" Per quel che riguarda la quantità di acqua trovata in I allo stato di massa grigria non mi pare che si possa scendere a delle conclusioni particolareggiate stante la difficoltà di separare la massa grigia dalla bianca; solo si può concludere che l'idratazione avviene in due tempi, al primo dei quali corrisponde la presa „.

" Se i tre corpi allo stato anidro si mettono invece in una grande quantità di acqua distillata se ne hanno delle soluzioni contenenti allumina e calce. Sulla composizione di queste soluzinni regna ancora incertezza e mentre alcuni parlano della *soluzione di un dato alluminato* il Le Chatelier dice che mettendo un grammo di sostanza in un litro di acqua i corpi con 1 o 2 CaO danno delle soluzioni contenenti quantità variabili di allumina e di calce, ma che sono soprasature e dopo qualche tempo lasciano depositare dei cristalli di alluminato idrato e la *maggior parte dell'allumina*: lo stesso pare debba intendersi per il corpo con 3 CaO benchè l'a. non lo dica espressamente. Le mie esperienze mi hanno dato risultati differenti.

Io ho messo sempre 1 grammo di sostanza ridotta in polvere molto fina, con un litro di acqua distillata di recente bollita, in una bottiglia a tappo smerigliato ed ho agitato di frequente. Tutti e tre i corpi hanno dato un liquido opalescente che a poco a poco si è chiarificato depositando sulle pareti delle bottiglie una sostanza opalina. Dopo una settimana almeno ho filtrato rapidamente il liquido ed in 250 cm^3 misurati a 15^0 ho determinata la calce e l'allumina. Malgrado l'uso di un doppio filtro non sempre è stato possibile di avere un liquido non opalescente ed in questo caso l'analisi ha dimostrato una quantità di allumina anormale mentre la calce restava nei limiti normali.

Ecco qualcuno dei risultati ottenuti

Da Al_2O_3CaO	(liq. limpido)	per l. a 15^0 Al_2O_3 gr. 0,2240	CaO gr. 0,3636
„ Al_2O_32CaO	(liq. app. opal.)	„ „ „ „ „ 0,2600	„ „ 0,3592
„ Al_2O_33CaO	(liq, limpido)	„ „ „ „ „ 0,1564	„ „ 0,4528

dai quali mi pare risulti chiaramente come:

1. Lo stato finale delle soluzioni tenda a divenire lo stesso qualsiasi il rapporto Al_2O_3 : CaO nella sostanza solida e precisamente in tutte le soluzioni perfettamente limpide la quantità di calce è sempre superiore a quella richiesta dal rapporto Al_2O_3: 3 CaO.

2. Che non sia il caso di ammettere la formazione iniziale di soluzioni soprasature come crede il Le Chatelier; le mie soluzioni vecchie di una o più settimane sono più ricche in calce ed allumina di quelle del Le Chatelier filtrate solo dopo pochi minuti di agitazione e ritenute soprasature. Piuttosto è da ritenersi che l'acqua nell'attaccare le sostanze solide metta in libertà dell'allumina colloidale la quale poi diviene a poco a poco insolubile e si deposita. Ciò premesso è facile comprendere come io non possa ammettere l'esistenza dell'alluminato di calcio idrato Al_2O_3 4 CaO 12 H_2O del Le Chatelier „.

Diverso è il comportamento delle stesse sostanze verso l'acqua di calce adoperata in qualsiasi proporzione. Esso non vi si disciolgono nè integralmente nè parzialmente, ma solo vi si idratano. Questa idratazione è accompagnata da notevole aumento di volume e da presa per Al_2O_3CaO, mentre Al_2O_3 2 CaO apparentemente non cambia di volume e non fa presa ed Al_2O_3 3 CaO aumenta di volume ma ugualmente non fa presa.

Le quantità di acqua fissate dai tre composti dopo 3 giorni di digestione nell'acqua di calce sono le seguenti:

Sostanza secca a 100°

Al_2O_3CaO	H_2O %	27,44
Al_2O_3 2 CaO	„	11,25
Al_2O_3 3 CaO	„	21,97

Questi alluminati idrati non eliminano tutta l'acqua facilmente ed a bassa temperatura, è necessario scaldare al rosso vivo perchè tornino completamente anidri.

La quantità di acqua fissata nell'idratazione con acqua di calce è dunque inferiore a quella fissata dalle stesse sostanze idratate nell'acqua distillata: abbiamo perciò quasi una fase intermedia di idratazione la quale del resto per l'alluminato monocalcico è evidente anche con l'acqua distillata.

I rapporti molecolari che si calcolano dai valori trovati sono:

Al_2O_3CaO - H_2O % 27,44 - calcolato per $Al_2O_3CaO\ 3\ H_2O$ - 25 % - per 3 $(Al_2O_3CaO)\ 10\ H_2O$ 27,40
Al_2O_32CaO - H_2O % 11,25 - calcolato per $2(Al_2O_32CaO)\ 3\ H_2O$ 11,04
Al_2O_33CaO - „ 21,97 - „ „ $Al_2O_3\ 3\ CaO\ 4\ H_2O$ 20,99

Venendo adesso ai silicati di calcio dirò che ho studiato solamente il comportamento di SiO_2CaO ed $SiO_2\ 2\ CaO$ non essendomi riuscito come ho esposto già antecedentemente di preparare $SiO_2\ 3\ CaO$.

Il meta e l'ortosilicato di calcio sono stati descritti dal Le Chatelier il primo come del tutto insolubile nell'acqua ed il secondo per appena solubile anche dopo un mese di contatto.

Ho determinato il comportamento di queste sostanze verso l'acqua distillata mettendone un peso noto a digerire in un volume misurato di acqua dentro una bottiglia accuratamente paraffinata. Dopo 6 giorni durante i quali le bottiglie vennero frequentemente agitate determinai la quantità di silice e di calce sciolta nel liquido coi seguenti risultati: SiO_2CaO — la soluzione è leggermente opalina e così resta malgrado ripetute filtrazioni attraverso un doppio filtro, ma si rischiara con qualche goccia di acido cloridrico allungato, 208 com^3 di liquido a 20^0 contenevano

SiO_2 gr. 0,0070 CaO gr. 0,0075.

Le due sostanze sono quasi esattamente nel rapporto richiesto da SiO_2CaO; ne dobbiamo concludere che il silicato metacalcico è solubile in piccolissima quantità nell'acqua distillata; l'apparenza del liquido indicherebbe più a dir vero un passaggio allo stato colloidale, una pseudo soluzione. $SiO_2\ 2\ CaO$ (idraulico) — liquido limpido — 200 cm^3 a 20^0 contenevano SiO_2 gr. 0,0050 CaO gr. 0,0275, cioè più di 3 molecole di calce per 1 di silice; il silicato ortocalcico viene dunque attaccato dall'acqua distillata, una parte della silice si discioglie insieme con un eccesso di calce mentre la parte insolubile tende ad arricchirsi sempre più in silice. Questo comportamento è perfettamente analogo a quello degli alluminati.

Acqua fissata nella presa dal silicato ortocalcico. I signori Spencer

e Newberry (mem. cit.) che hanno scoperto la forma idraulica del silicato ortocalcico non hanno però determinato se lo stesso nel far presa assorbe dell'acqua ed in che proporzione. Io ho creduto necessario di eseguire questa ricerca.

Il silicato ortocalcico già preparato venne di nuovo fuso in piccole porzioni per mezzo del cannello gas-luce ossigeno e versato ancora rovente nell'acqua distillata, dopo di che venne separato dall'acqua, asciugato rapidamente alla stufa e sottoposto ad una stacciatura per eliminare qualche porzione spontaneamente disgregata; la maggior parte della sostanza restò così in pezzi durissimi a superficie vitrea che vennero polverizzati finamente. La polvere così ottenuta perdeva alla calcinazione 0,67 %, essa impastata con acqua distillata (priva di CO_2) cominciava a far presa già dopo qualche ora ed in meno di 24 dava una focaccetta molto dura che restava perfettamente inalterata anche nell'acqua bollente. Questa focaccetta ridotta in pezzettini venne tenuta per alcuni giorni in digestione nell'acqua distillata, poi seccatala alla stufa a 95° se ne determinò l'acqua di idratazione.

Determinazione 1.ª — acqua perduta % — al rosso nascente 3,24 — al rosso vivo 1,50 — totale 4,74.
Determinazione 2.ª — acqua perduta % — al rosso nascente 3,28 — al rosso vivo 1,50 — totale 4,78.
Determinazione 3.ª — acqua perduta % — al rosso nascente 3,10 — al rosso vivo 2,38 — totale 5,48.

Due cose sono da notare in queste determinazioni: la prima cioè che la perdita di acqua ha un punto nettissimo di arresto al rosso nascente, l'altra che la sostanza con la calcinazione al rosso scuro non cambia di forma, e calcinata al rosso vivo durante lo scaldamento non si altera, ma raffreddandosi cade in polvere; quindi il silicato ortocalcico idrato perdendo l'ultima porzione d'acqua ritorna alla forma spontaneamente disgregabile e non a quella stabile dalla quale proviene.

La quantità di acqua trovata corrisponde a

$$2\,(SiO_2\ 2\,CaO)\,H_2O \text{ pel quale si calcola } H_2O\ \%\ 5,24$$

ma il modo come avviene l'eliminazione dell'acqua dimostra che

si tratta di un assieme molecolare molto più complesso. Ho voluto esaminare se il silicato ortocalcico così idratato nell'acqua distillata, si idratasse ulteriormente nell'acqua di calce; a questo scopo alcuni pezzi della focaccetta furono tolti dall'acqua distillata, triturati minutamente e messi a digerire per 2 giorni nell'acqua di calce; poi la sostanza raccolta su filtro e lavata venne seccata a 95°; calcinata essa dava H_2O $^0/_0$ 5,23, non aveva dunque assorbita altra acqua.

Ho esaminato in ultimo il comportamento del silicato monocalcico e del silicato bicalcico *nello stato di spontanea disgregazione.* verso l'acqua di calce. Due grammi di sostanza in polvere finissima furono messi con 250 cm^3 di acqua di calce in bocce accuratamente paraffinate ed agitate per 3 giorni. Scorso questo tempo si determinò la calce e la silice contenuta nel liquido mentre la sostanza solida fu raccolta sul filtro. lavata ed asciugata a 95°. Il liquido dell'una e dell'altra esperienza non conteneva silice e la calce vi si trovava nella stessa quantità che nell'acqua di calce primitiva; i due silicati diedero alla calcinazione le perdite seguenti:

SiO_2CaO	rosso nascente	0,24	rosso vivo	0,50	totale 0,74
SiO_2 2CaO 1ª	„ „	2,65	„ „	5,06	„ 7,71
„ 2ª	„ „	—	„ „	—	„ 7,25

I risultari di queste esperienze dimostrano che il silicato metacalcico resta anidro nell'acqua di calce mentre che nel silicato ortocalcico troviamo un aumento di 2 $^0/_0$ nell'acqua di idratazione rispetto a quella contenuta nello stesso silicato idratato, allo stato idraulico, prima nell'acqua pura e poi nell'acqua di calce. Questa differenza potrebbe essere caratteristica dei due stati del silicato e procurerò di confermarlo con nuove esperienze.

Conclusione

Le ricerche esposte nella prima e seconda parte di questo lavoro conducono alle conclusioni seguenti:

Costituzione dei cementi dopo la presa. La costituzione qualitativa di tutti i cementi idraulici dopo la presa è uguale. Esse sono for-

mati da un miscuglio di idrato di calcio, silicato di calcio, idrato ed alluminato di calcio, idrato con piccole quantità di materia scoriacea inerte

Il silicato di calcio è l'ortosilicato $SiO_2 2 CaO$, la quantità di acqua di idratazione da esso assorbita non eccede il 5 $^1/_2$ $^0/_0$ cosicchè il composto idrato corrisponde alla formola

$$2 (SiO_2 2 CaO) . H_2O$$

Nei cementi prevalentemente siliciosi e molto ricchi in silice dobbiamo ammettere inoltre la presenza di una certa quantità di silicato metacalcico SiO_2CaO. Questo non si idrata, ma reagisce sugli alluminati formando dei silicati doppi di calce ed allumina. *Questo fatto non è senza importanza per spiegare le resistenze speciali che questi cementi oppongono all'acqua di mare.*

L'alluminato di calcio può a rigore essere uno qualunque dei tre Al_2O_3CaO, $Al_2O_3 2 CaO$, $Al_2O_3 3 CaO$ ordinariamente presi di mira nelle ricerche su questo argomento, ma a meno di una eccezionale ricchezza in calce del prodotto o di particolari condizioni di cottura parmi che non debbano venir presi in considerazione Al_2O_3CaO ed $Al_2O_3 2 CaO$. La quantità di acqua fissata da queste sostanze nell'idratazione non può stabilirsi a priori. Abbiamo visto come essi si idratino in grado diverso secondo che lo facciano nell'acqua pura o nell'acqua di calce, ne deriva che date le diverse particolarità della presa nei diversi cementi idraulici essi possono idratarsi nell'una o nell'altra maniera come spiegheremo qui appresso.

Costituzione dei cementi idraulici prima della presa. Da tutte le ricerche sin' oggi eseguite parmi che i cementi idraulici possano riguardo alla costituzione dividersi in due gruppi, cioè:

1. Cemento a struttura semplicemente compatta (non cristallina) risultanti da un miscuglio di ossido di calcio (che può anche mancare), silicato ortocalcico ed alluminato di calcio — Calci idrauliche e cementi a presa rapida.

2. Cementi a struttura cristallina risultanti da una combinazione o associazione cristallina di $SiO_2 2 CaO$ con CaO ed un alluminato di calcio in proporzioni variabili — Portland e cementi siliciosi.

Questa classificazione è basata sulle ragioni seguenti:

1. Gruppo. Che le calci idrauliche ed i cementi a presa rapida non contengono il silicato $SiO_2\,3\,CaO$ risulta dalla composizione chimica, dalla quantità di acqua assorbita nell'idratazione e dal comportamento con la soluzione di zucchero.

Riguardo alla composizione chimica delle calci idrauliche si può vedere facilmente che detratta la calco libera la quale si può calcolare in modo approssimativo dall'acqua di estinzione [1], la calce restante basta appena a portare SiO_2 allo stato $SiO_2\,2\,CaO$.

Es.

Calce in zolle di Monferrato:

Acqua di estinzione ($17{,}22-4{,}6\,CO_2$)	12,62 CaO	corrisp.	39,20
Silice	14,70 „	„ per($SiO_2 2CaO$	27,30
		Totale	66,50
Calce contenuta nella calce			60,04

Calce idraulica Lafarge:

Acqua di estinzione	7,62 CaO	corrispondente	23,70
SiO_2	23,30 „	„ per ($SiO_2\,2\,CaO$)	43,30
		Totale	67,00
CaO contenuta nella calce			66,74

Nella prima calce vediamo che la quantità di calce calcolata è alquanto inferiore a quella realmente esistente; potrebbe adunque supporsi che essa debba contenere insieme col silicato ortocalcico $SiO_2\,2\,CaO$ del silicato metacalcico SiO_2CaO. Io credo però che ciò non sia (o solo per piccolissime quantità) ma che il disaccordo dipenda dal fatto che nella estinzione delle calci idrauliche avvenga anche l'idratazione degli alluminati di calcio. La quantità di acqua assorbita non corrisponde solo adunque all'idrato di calcio, ma

[1] Credo sarebbe bene di adottare definitivamente per le calci idrauliche questa divisione in acqua di estinzione (corrispondente all'idratazione della calce libera) ed acqua d'idratazione corrispondente alla presa.

anche all'alluminato idrato; questa mia opinione è basata sul fatto che per la calce Lafarge poverissima in allumina il calcolo basato sull'acqua di idratazione concorda perfettamente coi dati dell'esperienza sia riguardo alla quantità totale di calce che riguardo alla calce assorbita dalla soluzione di zucchero.

Riguardo alla quantità di acqua assorbita nell'idratazione vediamo che essa è:

Calce idraulica Monferrato		%	4,22
"	" Lafarge	"	5,85

cioè su per giù uguale a quella che, come abbiamo visto nella seconda parte, assorbe nella presa il silicato ortocalcico (1).

Riguardo alla composizione chimica del cemento a presa rapida il calcolo ci indica quanto segue:

SiO_2	24,09	CaO corrispondente per SiO_2 2 CaO	44,80
Al_2O_3	8,42	" " " Al_2O_3 2 CaO	9,20
		Totale	54,00
Calce presente nel cemento			55,44

La quantità di acqua assorbita nella presa 13,30 % è all'incirca quanto basta l'idratazione del silicato ortocalcico e dell'alluminato di calcio.

Per 68,90 di SiO_2 2 CaO (che assorbe $^1/_2$ H_2O)	H_2	3,78
" 17,62 " Al_2O_3 2 CaO (che assorbe 5 H_2O) (2)	"	7,15
	Totale	10,93

(1) Non ho iutrodotto in questi osempi la calce eminontemente idraulica di Monferrato perchè essa non è una calce spenta ma un cemento naturale stagionato e macinato. La perdita alla calcinazione che dà prima della presa non deve corrispondere tutta ad idrato di calcio perchè altrimenti il prodotto risulterebbe eccezionalmente ricco in metasilicato.

Perdita alla calcinazione	12,64	CaO corrispondente	39,2
SiO_2 (23,00 — 4,50 allo stato scoriaceo)	19,50	" " por (SiO_2 2 CaO)	36,2
		Totale	75,4
CaO esistente nella calce			53,5

Ma d'altra parte i suoi alluminati devono essere in istato di incompleta idratazione come è dimostrato dalla quantità di acqua assorbita nella presa 9,40 %.

(2) Vedi parte seconda — Alluminato di calcio spento nell'acqua pura.

La differenza corrisponde in gran parte all'acqua di idratazione della calce libera.

Dai calcoli sopra esposti risulta inoltre che contrariamente a quanto ritenevasi comunemente, nei cementi a presa rapida la calce libera non è presente che in piccole quantità.

Tutte queste considerazioni sono appoggiate dal comportamento degli stessi prodotti con la soluzione di zucchero. La quantità di calce ceduta è uguale a quella libera come si calcola dall' acqua di idratazione, più quella proveniente dalla reazione della soluzione di zucchero sull'alluminato.

Nella calce Lafarge dove la quantità di allumina è piccolissima la quantità di calce assorbita dalla soluzione corrisponde giusto a quella che si calcola per mezzo dell' acqua di estinzione. Nel cemento a presa rapida dove la quantità di calce libera è molto piccola vediamo la calce ceduta superare di poco la somma della calce libera e di quella proveniente dalla decomposizione dell' alluminato [1].

2. Gruppo. I cementi a struttura cristallina si dividono in Portland e cementi di Grappiers o cementi siliciosi.

Sulla costituzione del Portland allo stato anidro le nostre idee sono ormai definitivamente fissate in seguito alle ricerche di Le Chatelier e Törnebohm; riesce perciò poco comprensibile come qualcuno si ostini ancora ad ammettere nel Portland *anidro* delle quantità di calce libera considerevole che il microscopio non ci dimostra. Se l'*alite* sia puro $SiO_2\,3\,CaO$ od un'associazione cristallina di $SiO_2\,2\,CaO$ con CaO ed un alluminato è cosa che anche rimanendo indecisa non altera in alcun modo tutto il resto delle nostre cognizioni.

L'alluminato presente nel Portland non può essere $Al_2O_3\,3\,CaO$. Anche col 64 % di calce questa non è sufficiente a portare tutta SiO_2 a $SiO_2\,3\,CaO$ e contemporaneamente Al_2O_3 ad $Al_2O_3\,3\,CaO$. Nel Portland esperimentato abbiamo:

SiO_2	21,39	CaO corrispondente per $SiO_2\,3\,CaO$	58,60
Al_2O_3	7,39	" " " $Al_2O_3\,3\,CaO$	12,10
		Totale	70,70
Calce presente nel cemento			62,85

[1] Ciò che indica quasi certamente la presenza di un poco di SiO_2CaO.

La quantità di acqua assorbita corrisponde a quella necessaria per la reazione:

$$2\,(SiO_2\,3\,CaO) + 3\,H_2O = 2\,(SiO_2\,2\,CaO)\,.\,H_2O + 2\,Ca\,(OH)_2$$

più quella assorbita dalla idrazione dell'alluminato.

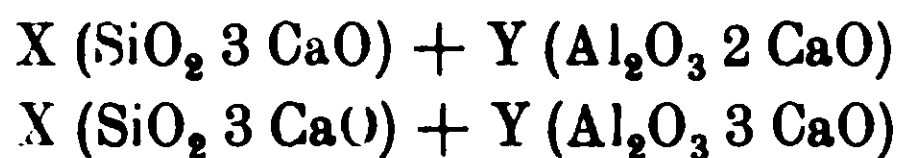
Infatti. Acqua assorbita	18,31
H_2O per la reazione $SiO_2\,3\,CaO$	6,80
Resta	8,51

che riportata sull'alluminato

(alluminato = 11,64 cioè allumina 7,39 + 4,25 calce disponibile, cioè calce totale meno quella necessaria per $SiO_2\,3\,CaO$) ci dà un alluminato idrato con 42,20 H_2O.

Questo risultato ci dice che nel cemento Portland esaminato, ammessa l'esistenza di tutta la silice allo stato di $SiO_2\,3\,CaO$, l'allumina non può trovarsi che allo stato di Al_2O_3CaO (Al_2O_3 64,55 CaO 35,45 %) e la quantità di acqua restante per l'alluminato cioè il 42,20 % corrisponde giusto a questo modo di vedere poichè l'alluminato monocalcico idratandosi nell'acqua pura assorbe 44 % H_2O [1].

È dispiacevole che i signori Spencer e Newberry non abbiano determinata l'acqua di idratazione dei cementi a presa lenta da essi preparati sinteticamente in base alle due formole

$$X\,(SiO_2\,3\,CaO) + Y\,(Al_2O_3\,2\,CaO)$$
$$X\,(SiO_2\,3\,CaO) + Y\,(Al_2O_3\,3\,CaO)$$

perchè ciò avrebbe completato felicemente le nostre conoscenze su questo argomento.

In quanto ai cementi siliciosi tipo Lafarge, Le Chatelier ha già dimostrato come essi risultino da un miscuglio di calce spenta,

[1] In favore della presenza dell'alluminato monocalcico nei Portlaad di composizione usuale sta il fatto che l'alluminato bicalcico reagendo con l'acqua da notevole inalzamento di temperatura.

silicato monocalcico, silicato bicalcico e sostanze cristalline a base di SiO_2 3 CaO. Egli dà importanza solo a quest' ultima sostanza. Però nel cemento esaminato abbiamo

SiO_2	29,4 —		
SiO_2 — SiO_2 della scoria	26,4 — CaO corrisp. per	SiO_2 3 CaO	70,70
" " " "	" " " "	SiO_2 2 CaO	50,00
Calce contenuta nel cemento			59,13

Oltre il silicato ortocalcico non restano disponibili adunque che 9,13 % di CaO sulla quale bisogna ancora prelevare quella che trovasi combinata al 3,29 % di allumina. È evidente adunque che nel cemento non può esistere SiO_2 3 CaO che per quanto esiste una quantità equivalente di SiO_2CaO e siccome questa non può trovarsi in quantità predonderante anche SiO_2 3 CaO deve essere in quantità limitato rispetto ad SiO_2 2 CaO. Ciò è confermato dalla quantità di acqua assorbita che sarebbe insufficiente all' idratazione di una considerevole quantità di SiO_2 3 CaO. In quanto alla calce ceduta alla soluzione di zucchero essa è stata ancora aumentata dalla reazione del silicato monocalcico sull'alluminato di calcio.

Parmi adunque logico ammettere che nei cementi siliciosi ricchi in silice, tipo Lafarge, si trovi in quantità considerevole il *silicato ortocalcico* SiO_2 2 CaO mantenuto allo stato idraulico da una piccola quantità di alluminato di calcio.

Chimismo della presa. Dopo tutto quanto si è detto precedentemente è facile comprendere il chimismo della presa.

La presa è determinata fondamentalmente dalla idratazione del silicato ortocalcico allo stato di 2 (SiO_2 2 CaO) H_2O ed in via accessoria idratazione di un alluminato di calcio.

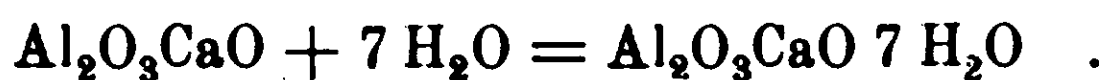
Queste due reazioni avvengono con diverse molalità nei diversi cementi.

Nei cementi a struttura compatta possiamo supporre *in mancanza di più precise osservazioni*, che il silicato ortocalcico si trovi allo stato amorfo e che in contatto dell' acqua la assorba e cristallizzi, forse pel tramite di una soluzione soprassatura. Quando questi cementi contengono degli alluminati anidri questi reagiscono per i primi idratandosi all'istesso grado che nell'acqua pura e determinando la rapidità della presa, se sono in proporzione sufficiente.

Nei cementi a struttura cristallina aspettando nuove esperienze bisogna ammettere che il silicato ortocalcico possa trovarsi unito a CaO e ad un alluminato di calcio in elementi cristallini definiti [1], Portland, oppure nello stato *idraulico* mantenutovi da piccole quantità di alluminato di calcio; nel quale ultimo stato forma l'ingrediente principale dei cementi siliciosi. Ne deriva che nei cementi a struttura cristallina la presa può avvenire per l'idratazione del silicato ortocalcico oppure secondo la reazione espressa dall'equazione:

$$2\,SiO_2\,3\,CaO + 3\,H_2O = 2\,(SiO_2\,2\,CaO)\,H_2O + 2\,Ca\,(OH)_2$$

accompagnata dall'idratazione dell'alluminato che nei Portland di ordinaria composizione è prevalentemente il monocalcico e si idrata assorbendo 7 H_2O

$$Al_2O_3CaO + 7\,H_2O = Al_2O_3CaO\,7\,H_2O\quad.$$

Un' ultima considerazione è necessaria riguardo ai Portland: Knepp e specialmente Erdmenger hanno replicatamente insistito sul fatto che il Portland che ha fatto presa conserva la sua struttura anche quando vien disidratato. Ciò è sembrato ad essi la pietra d'inciampo di tutte le teorie sull'idraulicità. Nel caso nostro vediamo però che la quantità di acqua assorbita dal fattore principale dell'idraulicità cioè dal silicato ortocalcico è così piccola che

[1] Si potrebbe supporre che i cristalli di *alite* risultassero dalla riunione di $SiO_2\,2\,CaO$ con un alluminato bi o tricalcico, ma questo non può ammettersi. I signori Spencer e Newberry hanno preparato dei cementi sintetici contenenti CaO 72,70 SiO_2 25,51 Al_2O_3 2,00 (corrispondenti alla formola $X\,(SiO_2\,3\,CaO) + Y\,(Al_2O_3\,2\,CaO)$ e che davano risultati perfettamente normali. In questi cementi la quantità di allumina è tanto piccola che non si presta in nessun modo a tale supposizione.

In quanto al modo come Zulkowski suppone che l'allumina stia contenuta nell'*idraulite* basterebbe, ripeto, considerare che nessuno ha visto sin ora nel Portland la quantità di calce libera che egli vi suppone e che inoltre in primo luogo mancherebbe ogni mezzo per spiegare l'influenza dell'allumina sulla rapidità dell'estinzione dei cementi (i silicati di calcio ed allumina sono idraulicamenti inerti) e mancherebbe poi un modo conveniente di distribuzione dell'acqua di idratazione realmente assorbita dal cemento che è molto più forte di quella richiesta dal silicato di Zulkowski.

Infatti secondo Zulkowski l'idraulite privo di calce libera non dovrebbe contenere che il 7 $^1/_2$ % di acqua mentre ho esaminato (v. 1ª p.) come i cementi idrati privati dalla calce libera ne contengono una quantità inferiore quando sone poveri in allumina e superiore di molto quando ne sono ricchi.

non fa meraviglia che il cemento possa mantenere la sua struttura anche quando essa va via. Inoltre contrariamente a quel che si credeva prima abbiamo visto che quest'acqua non si svolge che in parte a bassa temperatura e pel resto solo al rosso vivo, temperatura non considerata certo da Knepp e da Erdmenger. Il silicato ortocalcico puro scaldato al rosso vivo passa, come abbiamo già visto, alla forma instabile e col raffreddamento si sgretola, ma quando esso è mescolato agli alluminari questi al rosso vivo riprendono la loro attività specifica e la fissano nella forma idraulica e quindi il cemento idrato anche scaldato a quelle temperature può mantenere la sua forma.

Gabinetto di Chimica della R. Scuola per gl'Ingegneri in Napoli. Luglio 1898.

Contribuzione all'analisi delle sostanze organiche solforate ed alogenate;

nota di ANTONIO LONGI

(*Giunta il 9 luglio 1898*).

Per provare se l'apparecchio per la determinazione del solfo nel gas illuminante descritto in una recente nota [1] si prestasse effettivamente all'ottennimento di risultati esatti, io feci esperienze abbruciando con esso quantità determinate di quei composti solforati che costantemente il gas illuminante contiene quali il solfuro di carbonio, il tiofene ecc. I risultati di queste prove, essendo stati assai soddisfacenti, io eseguii determinazioni ancora sopra altre sostanze solforate e volli inoltre provare se lo stesso metodo potevasi pure applicare all'analisi di composti alogenati. Se di queste mie esperienze rendo oggi conto, non è già perchè io ritenga che in esse siavi alcun che di molto nuovo od importante, ma perchè credo che il metodo di determinazione da me sperimentato possa, in casi speciali, essere utilmente applicato.

Il metodo di Carius, che è indubbiamente quello più usato nei

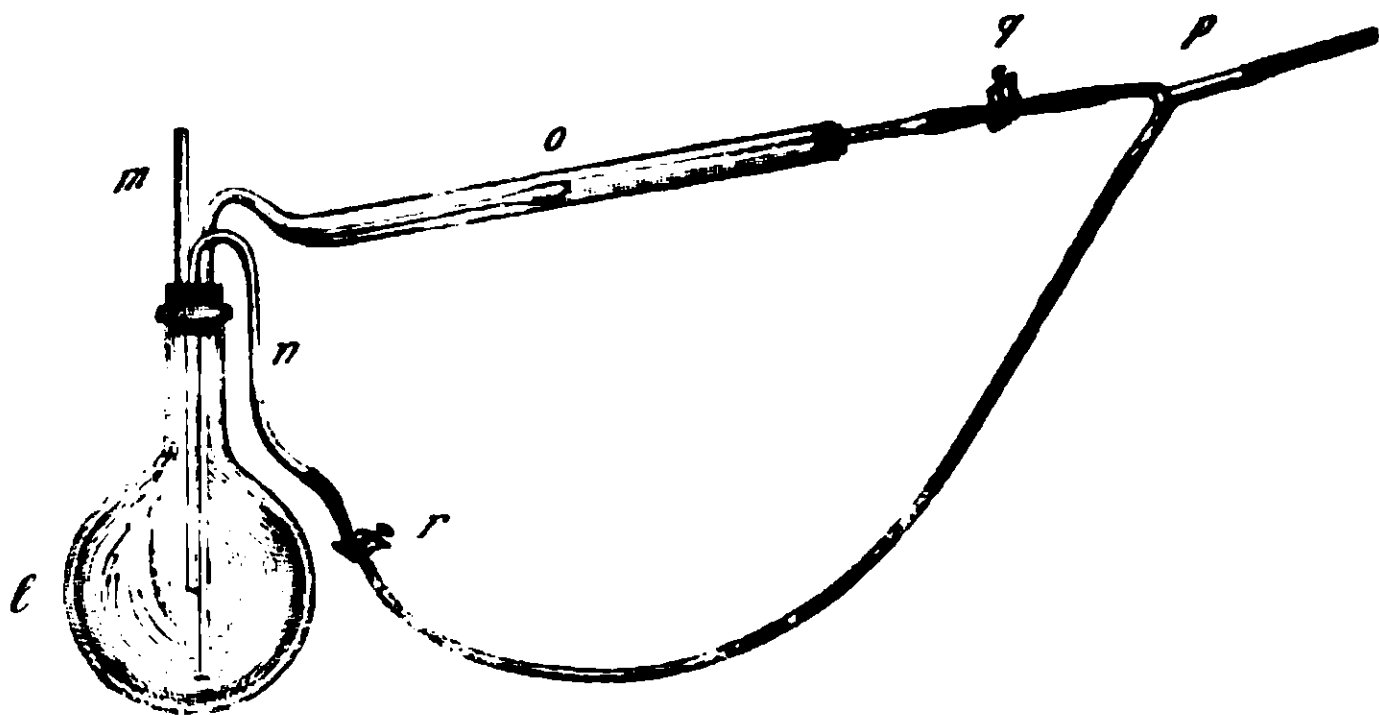
(1) Gazz. chim. 1898, I, p. 1 e 322.

Laboratori, non può essere, com'è noto, di un'applicazione generale e fra l'altro è poco adatto per l'analisi di sostanze le quali, opponendo una certa resistenza all'azione degii ossidanti, bollono a bassa temperatura o che pur bollendo a temperature relativamente alte sono dotate di una considerevole tensione di vapore ancora a temperature assai più basse di quella della loro ebollizione.

È appunto dunque specialmente nel caso di analisi di sostanze molto volatili che potrà ricorrersi al metodo che qui sotto descrivo.

Per poter bruciare una determinata quantità di sostanza coll'apparecchio da me proposto per la determinazione del solfo nel gas illuminante e per fare in modo che la combustione proceda regolarmente, si fa uso di un accessorio molto semplice e che molto bene risponde allo scopo.

Ad un pallone *l* della capacità di circa 500 c.c. (Fig. I) chiuso con un buon tappo di sughero munito di tre fori, sono adattati,

(Fig. I)

un corto tubo *m* a piccola luce il quale non oltrepassa la faccia inferiore del tappo, il tubo *n* che scende fin quasi al centro del pallone ed il tubo *o* che scende fino al fondo. Questi due ultimi tubi sono foggiati nel modo indicato dalla figura. La parte larga del tubo *o* ha un diametro intorno di circa 1 cm. ed una lunghezza di 30 cm. I due tubi, per mezzo di *p*, sono posti io comunicazione con una sorgente di idrogeno.

Per eseguire la determinazione si procede in questo modo: aprendo le pinzette *q* ed *r* si riempie in prima l'apparecchio di

idrogeno asciutto e puro [1] e quindi, per mezzo di un tubo di gomma, si congiunge il tubo *m* col tubo *b* della lampada, distaccata da cilindro di combustione *e* [2] di modo che i due tubi di vetro vengano ad immediato contatto. Si chiude la pinzetta *q* e stappando per un istante il tubo *o* si introduce in esso la sostanza pesata in una ampollina a lunga coda. Si accende allora la lampada e si unisce il tubo *c* col cilindro *e* dopo avere posta in aspirazione la pompa. Riscaldando convenientemente l'ampollina si fa uscire a poco a poco da essa una parte del liquido e quindi aprendo *q* e chiudendo contemporaneamente *r* si fa passare l'idrogeno per *o* in quantità tale che la fiamma della lampada non raggiunga l' altezza di 1 cm. Affinchè la determinazione proceda bene devesi osservare che la quantità dell' aria aspirata sia sufficiente per ottenere una combustione completa e che i vapori della sostanza giungano alla lampada mescolati con una conveniente quantità di idrogeno, e perciò quando la mescolanza gassosa contenga una troppo forte quantità di vapore della sostanza da abbruciare, si diminuisce il passaggio dell' idrogeno per *o*, oppure si interrompe del tutto, aprendo contemporaneamente più o meno la pinzetta *r*. Manovrando dunque convenientemente le due pinzette si giunge ad ottenere la combustione completa e regolare della sostanza da analizzare. Quando tutta la sostanza siasi evaporata si riscalda a più riprese il tubo *o* nella parte occupata dall' ampollina e si continua la combustione fino a che già da qualche tempo il cono interno della fiamma non dia più traccia di colorazione violetta per le sostanze solforate oppure verde o bluastra per le sostanze alogenate.

A questo punto si distaccano il cilindro di assorbimento *f* [3] e la bottiglia *k*, si raccoglie il loro contenuto e le acque di lavaggio, comprese quelle del cilindro di combustione, e vi si determinano il solfo e gli alogeni nei modi noti. Non sarà inopportuno

[1] Ho adoprato idrogeno elettrolitico, ottenuto da elettrolito alcalino, della fabbrica Garruti e Pompili di Tivoli. Ho trovato che quest' idrogeno conteneva circa il 2 % di impurità costituite " esclusivamente „ da ossigeno ed azoto.

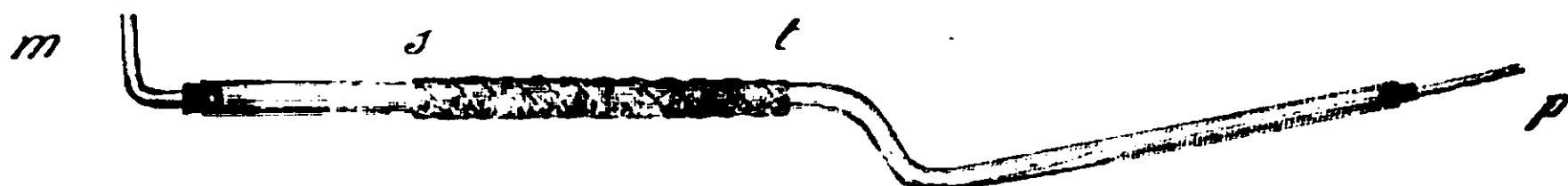
[2] V. fig. — Gazz. chimica, I, 1898, p. 322-323.

[3] In queste determinazioni, essendo i prodotti della combustione non mescolati con una grande quantità di gas non assorbibili, non è mai necessario aggiungere un secondo cilindro di assorbimento.

avvertire che come liquido assorbente, nel cilindro *f*, io ho fatto uso di soluziono di idrato potassico al 10 %; terminata, perciò, la combustione, questo liquido veniva ossidato con bromo nelle determinazioni del solfo, oppure ridotto con anidride solforosa nelle determinazioni degli alogeni e più specialmente dell'iodio.

Solfuro di carbonio	gr.	0,2212,	$BaSO^4$	gr.	1,3500,	S %	trov.	83,86,	calc.	84,21
» » »	»	0,4012,	»	»	2,4515,	»	»	83,91,	»	»
Tiofene	»	0,4459,	»	»	1,2216,	»	»	37,62,	»	38,10
»	»	0,5110,	»	»	1,4218,	»	»	38,21,	»	»
Solfuro di etile	»	0,2731,	»	»	0,7052,	»	»	35,46,	»	35,55
» » »	»	0,3120,	»	»	0,8050,	»	»	35,40,	»	»
Cloroforme	»	0,3485,	AgCl	»	1,2487,	Cl %	»	88,62,	»	89,11
»	»	0,4002,	»	»	1,4326.	»	»	88,52,	»	»
Tetracloruro di carbonio	»	0.3386.	»	»	1,2615,	»	»	92.14,	»	92,19
» » »	»	0,4171,	»	»	t.5475,	»	»	91,75,	»	»
Ioduro di etile	»	0,4568	AgJ	»	0,6832,	J %	»	80,80,	»	81,39
» » »	»	0,3872	»	»	0,5775,	»	»	80,60,	»	»

Col metodo sperimentato possono dunque ottenersi risultati assai buoni per l'analisi di sostanze molto facilmente volatili, però, modificando il sistema di mescolamento della sostanza coll'idrogeno, si può pure eseguire l'analisi di sostanze che abbiano una temperatura di ebollizione relativamente elevata. A questo scopo serve semplicemente una comune canna da combustione piegata come indica la figura (Fig. II). In essa si distinguono due parti: la parte inclinata che ha una lunghezza di circa 30 cm., e la

(Fig. II)

parte orizzontale nella quale, per un tratto di circa 20 cm. si introduce amianto. In questo tratto, *s t*, la canna è esternamente fasciata con rete e filo di ferro. Dopo avere introdotta la sostanza nella parte inclinata si fa per *p* passare idrogeno, si congiunge *m* con *b*, si accende la lampada e si innesta il tubo *c* nel cilindro di combustione. Si riscalda allora il tratto *s t* e quindi ancora la

parte inclinata della canna non occupata dall'ampollina, di poi si fa uscire da quest' ultima una parte del liquido. In questo modo l'idrogeno caldo passando sul liquido si mescola con i vapori da esso emessi, i quali possono così essere regolarmente bruciati nella lampada. Se la produzione dei vapori è troppo forte si cessa dallo scaldare la parte della canna che precede quella occupata dalla ampollina, se invece l'evaporazione è troppo lenta si riscalda moderatamente il liquido da analizzare. L'operazione si continua quindi nel modo precedentemente indicato.

Solfuro di allile	gr.	0,1872,	$BaSO^4$	gr.	0,3790,	S %	trov.	27,80	calc. 28,07
» » »	»	0,2001,	»	»	0,5082,	»	»	27,90	» »
Solfocianato di metile	»	0,1936,	»	»	0,6110,	»	»	43,34	» 43,83
» » »	»	0,2252,	»	»	0,7099,	»	»	43,30	» »
Solfocianato di etile	»	0,2420,	»	»	0,6541,	»	»	37,11	» 36,78
» » »	»	0,2355,	»	»	0,6359,	»	»	37,08	» »
Bromuro di propilene	»	0,5306,	AgBr	»	0,9800,	Br %	»	78,60	» 79,19
» » »	»	0,3650,	»	»	0,6712,	»	»	78,25	» »
Bromoforme	»	0,7638,	»	»	1,6972,	»	»	94,55	» 94,85
»	»	0,3417,	»	»	0,7567,	»	»	94,26	» »

Sostituendo all'amianto l'amianto platinato al 40 % si può pure con questo metodo determinare il solfo e gli alogeni, non solo in sostanze solide capaci di volatilizzarsi come l'iodoforme o di decomporsi in prodotti volatili come la tiourea e la tioossamide, ma ancora in corpi non suscettibili di dare per decomposizione ignea esclusivamente prodotti volatili come il solfonal e l'acido solfanilico.

In questi casi il tratto *st* occupato dall'amianto platinato deve essere riscaldato al rosso e la sostanza posta nella parte inclinata del tubo deve a poco a poco volatilizzarsi o decomporsi riscaldando con una lampada. Compiuta la decomposizione, se la sostanza ha lasciato un residuo devesi riscaldare fortemente la parte del tubo che lo contiene per eliminare tutto ciò che può essere asportato dalla corrente di idrogeno.

Tiourea	gr.	0,2829,	$BaSO^4$	gr.	0,8575,	S %	trov.	41,62,	calc. 42,10
»	»	0,3053,	»	»	0,9310,	»	»	41,87,	» »
Tioossamide	»	0,3923,	»	»	1,5050,	»	»	52,68,	» 53,33
»	»	0,2605,	»	»	1,0035,	»	»	52,90,	» »

Acido solfanilico	gr. 0,1947,	$BaSO^4$	gr. 0,2615,	S %	trov. 18,44,	calc. 18,49
» »	» 0,2335,	»	» 0,3064,	»	» 18,02,	» »
Solfonal	» 0,3752,	»	» 0,7484,	»	» 27,40,	» 28,07
»	» 0,4719,	»	» 0,9501,	»	» 27,65,	» »
Iodoforme	» 0,4028,	AgJ	» 0,7142,	J %	» 95,80,	» 96,69
»	» 0,2322,	»	» 0,4115,	»	» 95,74,	» »

È indubitato che in simil modo dovrebbe pure esser possibile di determinare in una sola operazione il solfo e gli alogeni contenuti in una data sostanza. Prove fatte col protocloruro di solfo e col cloruro di solforile hanno dato risultati eccellenti, però non ho potuto avere a mano sostanze organiche solforate ed alogenate capaci di decomporsi in prodotti gassosi o facilmente volatili e col tetrabromotiofene e coll'acido m-iodo-o-oxichinolin-ana-solfonico che si decompongono dando prodotti che, quantunque passati in mescolanza coll'idrogeno sull'amianto platinato rovente, si condensano nelle parti fredde dell'apparecchio, io ottenni risultati tutt'altro che buoni. A questo riguardo devo osservare che risultati pure non soddisfacenti si ottengono con sostanze anche semplicemente alogenate quando esse, come l'iodolo, diano prodotti di decomposizione facilmente condensabili.

Come si vede quindi il metodo da me descritto, quantunque abbia fornito risultati assai buoni ancora con solfonderivati, è ben lontano dal poter essere di larga applicazione, esso però può sicuramente con vantaggio applicarsi, ancora in sostituzione dei metodi Warren, Sauer, Bruegelmann, Zulkowsky e simili, per l'analisi di sostanze organiche facilmente volatili od anche di quelle suscettibili di decomporsi in prodotti completamente volatili o che passando, mescolati all'idrogeno, sull'amianto platinato rovente, trasformino il loro solfo in idrogeno solforato, gli alogeni in idrocidi od alogeno libero (iodio) senza dare contemporaneamente prodotti carburati condensabili.

Roma. Giugno 1898.

Il bromuro stannico come solvente nelle determinazioni crioscopiche; nota di FELICE GARELLI.

(*Giunta il 5 agosto 1898*).

Fra i numerosi solventi fin qui impiegati nelle determinazioni crioscopiche ben pochi appartengono ai composti inorganici. Dopo l' acqua infatti non furono adoperati che l'ipoazotide (1), il cloruro di iodo (2) nelle due modificazioni α e β, il fosforo (3), taluni metalli fondenti a bassa temperatura (4), l'acido solforico monoidrato (5), corpi tutti che non si possono certo riguardare come solventi di uso pratico, ed ai quali solo in qualche caso si dovette ricorrere per risolvere interessanti problemi.

Sono da menzionarsi ancora le esperienze di Löwenherz sul solfato sodico cristallizzato, quelle di van't-Hoff e H. M. Dawson (6) sul cloruro di magnesio pure cristallizzato dalle quali si vide che i sali idrati fusi, adoperati come solventi, si comportano nel congelamento come le sostanze semplici. Ciò indurrà forse ad impiegare in crioscopia come solventi un certo numero di corpi inorganici che, anidri, non possono servire all'uopo pel loro punto di fusione quasi sempre elevatissimo.

L' acqua adunque rimaneva fino ad ora l' unico solvente inorganico di uso pratico, al quale dovevasi ricorrere per determinare i pesi molecolari col metodo crioscopico.

In un opuscolo di F. M. Raoult pubblicato nel 1889 col titolo: *Sur les progrès de la Cryoscopie*, si trova appena menzionato un altro solvente inorganico che mi parve degno di studio, e questo è il bromuro stannico il quale non è più ricordato in nessun'altra pubblicazione dello stesso autore.

L' illustre scienziato francese, al quale mi rivolsi per avere no-

(1) Ramsay, Zeitschrift für phys. Chemie, vol. V, pag. 224.

(2) Van't Hoff, Berichte 1894, pag. 14, e Stortenbeker, Zeitschrift für phys. Chemie, vol. III, pag. 11 e vol. X pag. 3.

(3) Helff, Zeitschr. f. phys. Chemie, vol. XII, pag. 220.

(4) Heycok e Neville, Journal of the Chem. Soc. Trans. 1890, pag. 876-893 e 1892, 888, 914.

(5) Lespieau, Bull. Soc. Chimique 1894, voi. XI, pag. 74.

(6) Zeitschrift f. phys. Chemie, voi. XVIII, pag. 70 e voi. XXII, pag. 598.

tizie dettagliate su tali ricerche, con squisita cortesia, della quale vivamente lo ringrazio, mi comunicò tosto d'aver effettivamente impiegato nel 1886 il bromuro stannico eseguendo due sole determinazioni crioscopiche con lo sciogliervi del benzolo e dell'acido acetico, ottenendo i seguenti risultati:

concentrazione	abbassamento del punto di congelazione	coeff. d'abbass.	costante
	Benzolo		
1,154	3°,60	3°,119	243
	Acido acetico		
1,064	1,90	1,81	108,6

Il bromuro stannico adoperato da Raoult, e ch' egli stesso si era preparato, fondeva a 26°,4; a temperatura cioè alquanto inferiore a quella cui fonde il sale puro Il Raoult mi confermò inoltre di non aver più nulla pubblicato su questo argomento.

Volli riprendere lo studio di questo solvente perchè speravo ch' esso mi fornisse il modo di realizzare anche fra i corpi inorganici qualcuno di quei casi tipici di soluzioni solide scoperti, in numero già notevole, specialmente fra i composti organici a catena chiusa.

Io mi aspettavo, infatti, che le soluzioni in bromuro stannico del tetracloruro e del tetraioduro del medesimo elemento, avrebbero separato nel congelamento una soluzione solida, e conseguentemente avrebbero dimostrato un comportamento crioscopico anormale.

La supposizione mi sembrava maggiormente giustificata dalle ricerche recenti di Bruni (1), il quale ha dimostrato che le soluzioni di cloroformio e di iodoformio in bromoformio e quelle del cloruro e del ioduro di etilene nel bromuro d'etilene congelando separano delle soluzioni solide, ed altresì da quelle di Rothmund (2) il quale trovò che il tetracloruro ed il tetrabromuro di carbonio sono isomorfi.

(1) Rendiconti Acc. Lincei, vol. VII, 1° sem., pag. 166.

(2) Zeitschrift für phys. Chemie, XXIV, 705.

Queste previsioni invece non furono confermate dall'esperienza: ed inoltre ho ottenuto un comportamento crioscopico normale anche con le soluzioni di tetrabromuro e di tetracloruro di carbonio nel bromuro stannico.

Avrei pure voluto sperimentare le soluzioni dei derivati alogenati e sopratutto dei tetrabromuri di tutti quegli elementi che appartengono allo stesso gruppo dello stagno, ma non ho potuto fin ora procurarmi i composti necessari. È possibile, ad esempio, che il tetrabromuro di germanio abbia relazioni cristallografiche con quello di stagno e formi quindi con esso una soluzione solida.

Sono però lieto di aver iniziato queste ricerche, e credo utile comunicarle benchè ancora incomplete, perchè l'esperienza mi ha persuaso che il bromuro stannico può essere, in molti casi, un solvente pregevolissimo e che il suo impiego in crioscopia non presenta quegl'inconvenienti, ch'io stesso dapprima credevo causassero gravi difficoltà sperimentali.

Questo corpo, di fatto, fuma all'aria, sublima a temperatura ordinaria ed attira l'umidità: tuttavia la sublimazione è insignificante, di gran lunga inferiore a quella di molti solventi organici, e lo si può fondere, agitare, travasare, senza che modifichi sensibilmente il suo punto di fusione.

Facendo poi arrivare nell'alto della provetta crioscopica una corrente d'aria secca, la principale causa d'errore viene eliminata o le determinazioni riescono esattissime.

Nelle mie esperienze ho sempre avuto questa precauzione: ma debbo dichiarare eh' essa non si può dire neppure assolutamente necessaria, giacchè ho osservato più d'una volta che, anche senza la corrente d'aria secca, il punto di congelamento del solvente, lasciato nella provetta crioscopica per parecchie ore, o non muta affatto, o tutt'al più scende di un centesimo di grado.

Il bromuro stannico si trova in commercio sufficientemente puro a basso prezzo e la temperatura alla quale esso fonde (30° C circa) non potrebbe essere più comoda. Infine la depressione molecolare costante elevatissima, che mi pare sia superata solo da quella del fosforo, costituisce un pregio notevolissimo di questo solvente, giacchè permette, volendo, di eseguire esattissime determinazioni di pesi molecolari anche con piccolissima quantità di solvente e con un termometro a bulbo piccolo diviso soltanto in decimi di grado.

Il bromuro stannico ch'io ho adoperato proveniva dalla ditta Kahlbaum e fondeva a 29°,10. È bianco, in massa cristallina e fuso fornisce un liquido perfettamente incoloro, fortemente rifrangente che nel solidificare si contrae moltissimo. Con una sola cristallizzazione frazionata ottenni un prodotto di purezza più che bastante, che fondeva a 29°,45 e ch'io adoperai senz'altro per le mie esperienze. Queste furono eseguite col solito apparecchio di Beckmann, privo di mantello d'aria e tenuto immerso in acqua la cui temperatura era di un grado circa al di sotto di quella del liquido da congelarsi. Per ogni volta dovetti impiegare circa 30 grammi di solvente, quantità necessaria per coprire interamente il grosso bulbo del mio termometro.

Ecco i risultati delle determinazioni crioscopiche.

Premetto che i composti liquidi, accuratamente purificati, furono ognora raccolti in palline tarate e queste successivamente introdotte nella provetta crioscopica. Il iodo fu pesato in piccolissimi tubetti.

Benzolo, $C_6H_6 = 78$

concentrazione	abbass. termometrico	coeff. d'abbass.	abbass. molecolare costante
0,7850	2°,485	3°,1660	247

Acetofenone, $C_8H_8O = 120$

concentrazione	abbass. termometrico	coeff. d'abbass.	abbass. molecolare costante
0,3680	0°,75	2,0380	244,5
1,0670	2°,03	1.9025	228,3

La costante ottenuta concorderebbe quindi col valore trovato da Raoult impiegando il benzolo. Ma avendo visto che il liquido si colora in giallo e il valore della costante diminuisce rapidamente, non ho proseguito a fare ulteriori concentrazioni e cominciai a ritenere non troppo esatta la costante trovata con questi due corpi.

Con altri numerosi tentativi mi sono persuaso che solo certe determinate sostanze organiche (e specialmente i derivati alogenati), possono essere sciolte nel bromuro stannico senza che avvenga qualche reazione.

Bromuro d' etilene, $C_2H_4Br_2 = 188$

Fondeva a 10^0 e bolliva a $132^0,5$ a 763 mm.

concentrazione	abbass. termometrico	coeff. d' abbass.	abbass. molecolare costante
0,3417	$0^0,505$	1.478	277,8
0,9402	$1^0,41$	1,499	281,9
1,8650	$2^0,84$	1,523	286,2
3,2080	$4^0,54$	1,416	266,1

Cloruro d' etilene, $C_2H_4Cl_2 = 99$

Bolliva a 84^0 C. alla pressione di 759 mm.

0,7906	$2^0,20$	2,7825	275,5
1,7490	$4^0,60$	2,6362	261,0

Bromoformio, $CHBr_3 = 253$

Fondeva a $8^0,5$.

0,6260	$0^0,70$	1,1183	282,9
1,9081	$2^0,06$	1,0800	273,1
3,6875	$3^0,94$	1,0685	270,3

Tetrabromuro di carbonio, $CBr_4 = 332$

Fu purificato cristallizzandolo dall' etere di petrolio. Fondeva a 92^0 C.

0,4259	$0^0,355$	0,8335	276,7
1,2722	$1^0,05$	0,8332	276,6
2,262	$1^0,88$	0,8349	277,2
3,368	$2^0,78$	0,8255	274,2
5,863	$4^0,77$	0,8137	270,2

Jodo, $I_2 = 254$

0.2867	0^0,35	1,2207	309,7
0,7346	0^0.84	1,1435	290,1
1,1497	1^0,30	1,1308	286,9
1,8605	2^0,07	1,1127	282,3

Bromo, $Br_2 = 160$

0,4253	0^0,758	1,7820	285,0
1.5165	2^0,66	1,7541	280,5
2,7430	4^0,66	1,6602	265,6

Facendo la media dei valori ottenuti con queste diverse soluzioni a concentrazioni prossime all' uno per cento, si ricava pel bromuro stannico una costante uguale a 280 circa. Propongo questo valore per calcolare i pesi molecolari. Solo il iodo a bassa concentrazione fornisce una costante notevolmente più elevata, che però diminuisce rapidamente col crescere della concentrazione. Questo comportamento del iodo trova riscontro in quello che lo stesso elemento dimostra in soluzione di bromuro d' etilene [1]

Il iodo è solubilissimo nel bromuro stannico e fornisce una soluzione di color violetto intenso. Il peso molecolare trovato corrisponde, come si vede, alla formola J_2, come del resto si ebbe in tutti i solventi nei quali fino ad ora fu sperimentato. Lo stesso dicasi pel bromo.

Il tetrabromuro di carbonio ed il tetracloruro, come già dissi, fornirono valori normali. Per le ragioni note non potei sperimentare i composti del silicio e del germanio.

Il cloruro stannico ed il ioduro mi diedero i risultati seguenti:

Cloruro Stannico, $SnCl_4 = 259,9$

concentr.	abbass. termom.	coeff. d' abbass.	abbass. mol. costante	peso mol. K=280
0,7659	1^0,30	1,6971	441,2	165,0
1,5530	2^0,57	1,6553	430,1	169,2
3,1126	4^0,74	1,5230	395,8	183,9

[1] Beckmann e Stock, Zeitsehrift phys. Chemie, vol. XVII, pag. 109.

Joduro stannico, $SnJ_4 = 625,5$

0,6791	0°,372	0,5478	342,6	511,2
1,5650	0°,857	0,5476	342,5	511,3
2,5285	1°,352	0,5347	334,5	523,5
4,1670	2°,017	0,4840	302,7	578,3
7,0100	3°,332	0,4753	297,3	589,1
0,8107	0°,430	0,5304	331,8	527,9
1,7465	0°,940	0,5383	336,7	520,2
2,7710	1°,470	0,5304	331,8	527,9

Come si vede, invece di ottenere con questi due composti una depressione molecolare minore della teorica, come avrei avuto nel caso di soluzione solida, ho ottenuto con ambedue una depressione maggiore. Pel cloruro stannico la divergenza dal valore teorico è molto grande e starebbe ad indicare una dissociazione del composto: tuttavia, per la difficoltà enorme di avere del cloruro stannico perfettamente anidro, non posso escludere che l'anomalia osservata sia dovuta a traccio di umidità penetrate in qualche modo nel composto o nel solvente: e ciò abbenchè io l'abbia distillato in corrente d'aria secchissima e rinchiuso tosto in palline di vetro tarate.

Pel ioduro stannico, che è molto stabile e si può seccare perfettamente, l'anomalia è assai meno manifesta, ma ancora sensibile. Può darsi anche ch'essa sia dovuta in parte all'elevato peso molecolare del composto. Ad ogni modo è certo, che nel congelamento di queste due soluzioni non si ha il comportamento crioscopico anormale caratteristico della formazione di soluzione solida.

Il bromuro ed il ioduro stannico furono studiati cristallograficamente da A. E. Nordenskiöld [1] e dalle misure di questo autore risulta che i due composti sono entrambi rombici, ma non isomorfi: fatto questo abbastanza notevole perchè invece esiste isomorfismo fra quasi tutti i derivati alogenati degli altri elementi [2].

(¹) Kristallografiska Bidrag-Bihang till kongl. Srenska Vetenskaps Akademiens Handligar 2. B. H. 1. 1874.

(²) Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie.

Per il ioduro stannico Nordenskiöld trovò:

a : b : c = 0,9925 : 1 : 0,9942

Per il bromuro stannico:

a : b : c = 0,5561 : 1 : 1,4872

L'assenza di isomorfismo tuttavia non poteva autorizzarmi a ritenere, già a priori, che le soluzioni di ioduro stannico nel bromuro avrebbero congelato normalmente, giacchè ho dimostrato altra volta che l'acido salicilico ed il benzoico ([1]), punto isomorfi, formano fra di loro soluzione solida.

Ho poi eseguito una serie di esperienze con l'acido acetico ed una con l'acido butirrico, ed ho confermato l'osservazione comunicatami da Raoult: che cioè il bromuro stannico rispetto agli acidi si comporta come gl'idrocarburi semplici e sostituiti. Anzi gli aggregati molecolari che si formano in soluzione di bromuro stannico sono anche più complessi.

Acido acetico, $C_2H_4O_2 = 60$.

concentr.	abbass. termom.	coeff. d'abbass.	abbass. mol. costante	peso mol. K = 280
0,3213	0°,705	2°,194	131,7	127,6
0,6807	1°,360	1,998	119,9	140,1
1,0240	1°,905	1,860	111,6	150,5
1,8266	2°,885	1,880	94,8	177,2
3,1340	3°,885	1,242	74,5	225,9

Acido butirrico, $C_4H_8O_2 = 88$.

concentr.	abbass. termom.	coeff. d'abbass.	abbass. mol. costante	peso mol. K = 280
0,4950	0°,77	1,555	136,8	180

Era da presumersi che analogo comportamento dimostrassero gli alcoli, i fenoli e tutti i corpi ossidrilati. Siccome però questi composti non si prestano ad uno studio dettagliato perchè o reagiscono col bromuro stannico o formano con essi prodotti d'addizione, così non riuscii che a fare una sola esperienza sull'alcool metilico.

([1]) Gazz. chimica ital. t. XXVI, parte I, 1896, pag. 61.

Alcool metilico, $CH_3OH = 32$.

0,2740	1°,16	4°,233	135,5	66,1

Aggiungendo alla soluzione nuovo alcool metilico si osserva un intorbidamento ed il punto di congelazione non scende più.

Rimane a vedersi se la costante determinata con l'esperienza concorda con quella che si ricava dalla formola di van't Hoff. Raoul fece il calcolo ponendo il punto di fusione del bromuro stannico uguale a 25° C, e il calore latente di fusione per un grammo uguale a 7,16 [1] e trovò 248.

Pel mio bromuro stannico, assai più puro e che fonde a 30° C circa, si ha invece

$$\text{Costante} = 0{,}02 \frac{(273 + 30)^2}{7{,}16} = 256{,}45.$$

Questo valore, come si vede, si avvicina di più a quello trovato da Raoult e da me, impiegando il benzolo e l'acetofenone, che non a quello fornitomi da tutte le esperienze, molto più attendibili, eseguite con le altre sostanze.

Dopo le molteplici conferme che ha ricevuto la formola di van't Hoff, io credo lecito di ricercare, in questo caso come in altri, la ragione del disaccordo nella poca esattezza del valore 7,16 dato come calore latente di fusione del bromuro stannico. Calcolando con la formola di van't Hoff le calorie di fusione, attribuendo alla costante di abbassamento il valore 80, si ottiene:

$$W = 0{,}02 \frac{(273 + 30)^2}{280} = 6{,}48.$$

Notisi ancora che applicando la regola empirica di Raoult si trova un valore che quasi coincide con quello fornito dall'esperienza. Di fatto essendo 438 il peso molecolare del bromuro stannico, si ha:

$$\text{costante} = 438 \times 0{,}63 = 276{,}94.$$

Laboratorio di Chimica generale della Libera Università di Ferrara. Luglio 1898.

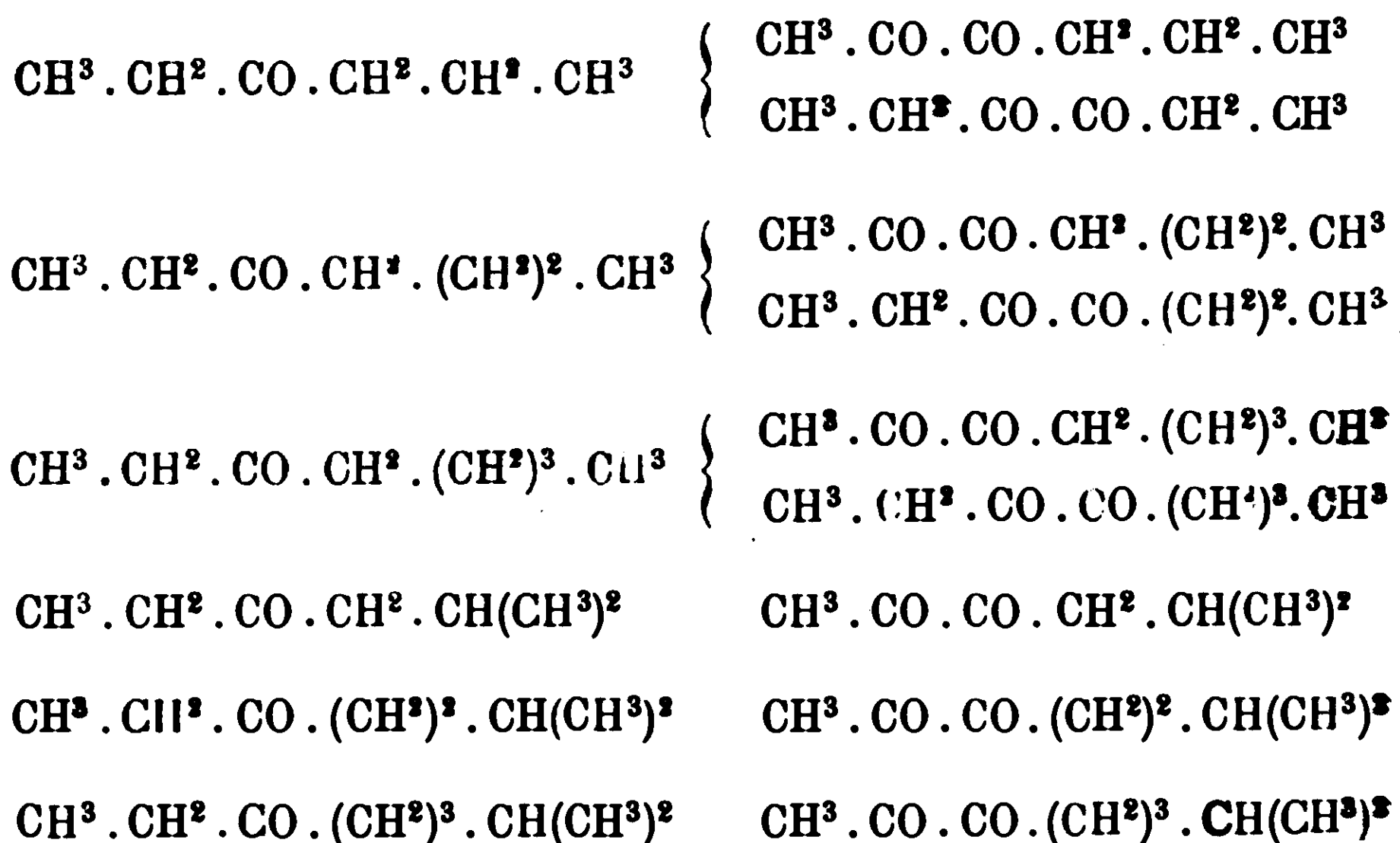
---

[1] Ladenburg. Handwörterbuch der Chemie, vol. XIII, pag. 572.

Trasformazione dei chetoni in α-dichetoni.
III. Chetoni alifatici $CH^3.CH^2.CO.CH^2.R$;

di M. FILETI e G. PONZIO.

Nella seconda memoria sulla trasformazione dei chetoni in α-dichetoni ([1]), abbiamo detto che ci proponevamo di risolvere la questione, se nei chetoni misti contenenti l'aggruppamento $-CH^2.CO.CH^2-$ l'ossidazione si porta sopra amendue i gruppi metilenici o sopra uno solo. Allora ci occupammo dell'etilpropil- e dell'etilisobutilchetone, ora abbiamo esteso le ricerche all'etilbutil-, etilamil-, etilisoamil- ed etilisoessilchetone. Il risultato al quale siamo arrivati è che: *nell'ossidazione con acido nitrico dei chetoni della forma* $CH^3.CH^2.CO.CH^2.R$ (almeno in quelli contenenti sino a nove atomi di carbonio ([2])), *si formano sempre due α-dichetoni se i chetoni sono a struttura normale, e se ne forma uno solo se hanno struttura terziaria; in quest'ultimo caso, è sempre il gruppo metilene del radicale alcoolico a struttura normale, mai quello del radicale terziario, che si trasforma in carbonile.* Ecco infatti, disposti l'uno accanto all'altro, i chetoni adoperati ed i dichetoni ottenuti:

$CH^3.CH^2.CO.CH^2.CH^2.CH^3$	$CH^3.CO.CO.CH^2.CH^2.CH^3$ $CH^3.CH^2.CO.CO.CH^2.CH^3$
$CH^3.CH^2.CO.CH^2.(CH^2)^2.CH^3$	$CH^3.CO.CO.CH^2.(CH^2)^2.CH^3$ $CH^3.CH^2.CO.CO.(CH^2)^2.CH^3$
$CH^3.CH^2.CO.CH^2.(CH^2)^3.CH^3$	$CH^3.CO.CO.CH^2.(CH^2)^3.CH^3$ $CH^3.CH^2.CO.CO.(CH^2)^3.CH^3$
$CH^3.CH^2.CO.CH^2.CH(CH^3)^2$	$CH^3.CO.CO.CH^2.CH(CH^3)^2$
$CH^3.CH^2.CO.(CH^2)^2.CH(CH^3)^2$	$CH^3.CO.CO.(CH^2)^2.CH(CH^3)^2$
$CH^3.CH^2.CO.(CH^2)^3.CH(CH^3)^2$	$CH^3.CO.CO.(CH^2)^3.CH(CH^3)^2$

([1]) Gazz. chim. 1897, **27**, I, 255.

([2]) Abbiamo pure fatto sull'etilpentadecilchetone dei saggi che dovemmo interrompere per alcune difficoltà incontrate nella separazione, ma è probabile che in questo caso si formi un solo dichetone ed un solo dinitroidrocarburo.

In quanto ai dinitroidrocarburi che si producono assieme ai dichetoni nella reazione, le presenti esperienze confermano pienamente quanto dicemmo nella memoria avanti citata, cioè che: *si forma sempre il dinitrocomposto derivante dal radicale alcoolico al quale appartiene il gruppo metilene che si trasforma in carbonile.* Quindi, se nell'ossidazione di un chetone si forma un solo dichetone, si forma pure un solo dinitroidrocarburo, e se si formano due dichetoni, si ottengono due dinitroidrocarburi; e perciò, *dalla presenza di uno o di due dinitroidrocarburi, si può senz'altro arguire se nella reazione si è formato un solo dichetone o se se ne sono formati due.*

Etilbutilchetone.

L'ossidazione fu fatta nel modo consueto ([1]).

Miscela delle diossime. Rappresenta il 20 $^0/_0$ del chetone adoperato. Lavata a freddo con benzina e cristallizzata dall'alcool acquoso, si fonde a 157°-67° ed all'analisi dà numeri concordanti colla formola $C^7H^{14}N^2O^2$.

Gr. 0,1551 di sostanza fornirono cc. 24 di azoto ($H_0 = 741,92$; $t = 9°$). ossia gr. 0,027486.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^7H^{14}N^2O^2$
Azoto	17,72	17,72

Sottoponendola alla cristallizzazione frazionata dall'alcool acquoso, si arriva ad ottenere due porzioni fusibili rispettivamente a 168°-70° ed a 141°-44°, le quali naturalmente hanno la formola sopra indicata.

I. Gr. 0,1800 di sostanza fusibile a 168°-70° fornirono cc. 28,1 di azoto ($H_0 = 732,94$; $t = 16°$), ossia gr. 0,031791.

II. Gr. 0,1086 di sostanza fusibile a 141°-44° fornirono cc. 17 di azoto ($H_0 = 737,82$; $t = 16°$), ossia gr. 0,019360.

Cioè su cento parti:

([1]) Gazz. chim. 1895, 25, I, 237.

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C^7H^{14}N^2O^2$
Azoto	17,66	17,82	17,72

Questi punti di fusione non rappresentano probabilmente quelli delle diossime isomere pure, poichè non possiamo ritenere di essere arrivati, colla sola cristallizzazione frazionata, ad una separazione completa; si può concludere tuttavia che, per azione dell'acido nitrico sull'etilbutilchetone $CH^3.CH^2.CO.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$, si formano due dichetoni: l'acetilvalerile $CH^3.CO.CO.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$ e il propionilbutirile $CH^3.CH^2.CO.CO.CH^2.CH^2.CH^3$.

Miscela dei sali potassici dei dinitroidrocarburi. Rappresenta il 30 % del chetone impiegato; cristallizzata frazionatamente dall'acqua fornisce due porzioni: l'una poco solubile, che non si altera alla luce, e che è dinitrobutanpotassio:

Gr. 0,2689 di sostanza fornirono gr. 0,1256 di solfato potassico; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^4H^7KN^2O^4$
Potassio	20,96	20,93

l'altra più solubile, che si arrossa alla luce, e che all'analisi appare costituita, per la massima parte, da dinitroetanpotassio (trovato K = 23,67, calcolato K = 24,68 %).

Etilamilchetone.

Miscela delle diossime. Rappresenta il 25 % del chetone impiegato; lavata con benzina ed assoggettata alla cristallizzazione frazionata dall'alcool acquoso, fornisce due porzioni (che sono ancora certamente delle miscele), fusibili rispettivamente a 167°-69° ed a 139°-41° e le cui composizioni corrispondono alla formola $C^8H^{16}N^2O^2$.

I. Gr. 0,2607 di sostanza fusibile a 167° 69° fornirono cc. 37,7 di azoto (H_0 = 730,83; t = 15°), ossia gr. 0,042685.

II. Gr. 0,0923 di sostanza fusibile a 139°-41° fornirono cc. 13,5 di azoto (H_0 = 735,83; t = 15°), ossia gr. 0,015291.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per $C^8H^{16}N^2O^2$
	I.	II.	
Azoto	16,37	16,54	16,27

Queste due porzioni, distillate separatamente con acido solforico al 20 %, diedero i dichetoni, i cui osazoni (ottenuti per riscaldamento di 3 ore a 150° con un eccesso di fenilidrazina) furono purificati cristallizzandoli dall'alcool acquoso.

Dalla porzione corrispondente alla diossima fondente più alto, si ebbe così un osazone fusibile a 117°-18°, e da quella fondente più basso, un osazone fusibile a 96°-97°. Tutti e due questi corpi hanno la formola $C^{20}H^{26}N^4$.

I. Gr. 0,1870 di sostanza fusibile a 117°-18° fornirono cc. 28 di azoto (H_0 = 736,80; t = 16°), ossia gr. 0,031844.

II. Gr. 0,1760 di sostanza fusibile a 96°-97° fornirono cc. 26,7 di azoto (H_0 = 733,83; t = 17°), ossia gr. 0,030144.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per $C^{20}H^{26}N^4$
	I.	II.	
Azoto	17,03	17,10	17,39

L'osazone fondente a 117°-18° è identico con quello dell'acetilcaproile [1]; l'altro quindi deriva dal dichetone ancora ignoto propionilvalerile.

L'osazone del propionilvalerile $CH^3.CH^2.C(N^2HC^6H^5).C(N^2HC^6H^5).CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$, fondente a 96°-97°, forma prismetti appena giallognoli, abbastanza solubili a caldo e poco a freddo in alcool e ligroina, solubili anche a freddo in benzina ed etere.

Resta così dimostrato che, per azione dell'acido nitrico sull'etilamilchetone $CH^3.CH^2.CO.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$, si formano due α-dichetoni e precisamente acetilcaproile $CH^3.CO.CO.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$ e propionilvalerile $CH^3.CH^2.CO.CO.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$.

Miscela dei sali potassici dei dinitroidrocarburi. Rappresenta il

[1] V. Ponzio e Prandi, memoria seguente *sull'acetilcaproile.*

20 % del chetono impiegato; cristallizzata frazionatamente dall'acqua fornisce due porzioni: una, poco solubile, non alterabile alla luce, è dinitropentanpotassio:
Gr. 0,1700 di sostanza tornirono gr. 0,0790 di solfato potassico; cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^5H^9KN^2O^4$
Potassio	19,75	19,50

ed una più solubile, si arrossa alla luce, ed è costituita da dinitroetanpotassio.
Gr. 0,3822 di sostanza fornirono gr. 0,2100 di solfato potassico.
Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^2H^3KN^2O^4$
Potassio	24,63	24,68

Etilisoamilchetone.

La nitrazione procede nel solito modo: si ottiene però una sola diossima, l'acetilisocaproildiossima, che rappresenta il 30 % del chetone impiegato e che, lavata con benzina e cristallizzata ripetutamente dall'alcool acquoso, si fonde a 177°-78°, sublimandosi parzialmente.
Gr. 0,1384 di sostanza fornirono cc. 20,3 di azoto ($H_0 = 723,07$; $t = 15°$), ossia gr. 0,022737.
Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^8H^{16}N^2O^2$
Azoto	16,45	16,27

Che essa sia la diossima dell'acetilisocaproile $CH^3.C(NOH).C(NOH).CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2$ l'abbiamo dimostrato trasformandola in dichetone (con acido solforico diluito) e preparandolo da quest'ultimo l'osazone: questo si fonde a 115°, che è il punto di fusione dato da Pechmann (1) per l'acetilisocaproilosazone.
L'acetilisocaproildiossima era già stata descritta da Pechmann (2)

(1) Berichte 1889, **22**, 2124.
(2) id. id.

sotto il nome improprio di acetilcaproildiossima [1]; però tale chimico attribuì ad essa un punto di fusione (172°-73°) un po' più basso di quello da noi trovato (177°-78°). Per togliere ogni dubbio, abbiamo voluto preparare in altro modo la diossima in parola: partimmo all' uopo dall' etere isoamilacetacetico, che fu dapprima trasformato (secondo il metodo generale di Meyer e Züblin [2]) nella monossima dell'acetilisocaproile $CH^3.CO.C(NOH).CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2$ o isonitrosoisoamilacetone (già descritto successivamente da Treadwell e Westemberger [3], da Pechmann [4] e da Behr [5]) e quindi nella diossima $CH^3.C(NOH).C(NOH).CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2$ col metodo di Auwers: questa, lavata con benzina e cristallizzata dall' alcool acquoso, ha precisamente il punto di fusione 177°-78°, il quale si deve quindi ritenere come il vero punto di fusione dell'acetilisocaproildiossima.

Come per l' azione dell' acido nitrico sull' etilisoamilchetone $CH^3.CH^2.CO.CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2$ si forma un solo dichetone, l'acetilisocaproile $CH^3.CO.CO.CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2$, così si ottiene anche un solo dinitroidrocarburo, il dinitroetano; esso fu caratterizzato allo stato di sale potassico.

Gr. 0,2990 di sostanza fornirono gr. 0,1633 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^2H^3KN^2O^4$
Potassio	24,65	24,68

Etilisoessilchetone.

Operando nel solito modo si formano, e nelle stesse proporzioni dei casi precedenti, un solo dichetone, cioè l'acetilisoamilacetile, ed un solo dinitroidrocarburo, il dinitroetano.

Il primo fu trasformato in diossima col procedimento più volte

(1) La vera (normale) acetilcaproildiossima $CH^3.C(NOH).C(NOH).CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$, fu da noi per la prima volta ottenuta dai prodotti dell' azione dell' acido nitrico sul metilessilchetone (Gazz. chim. 1895, 25, I, 244) e si fonde a 171°-72°.

(2) Berichte 1878, 11, 320.

(3) id. 1882, 15, 2789.

(4) id. 1889, 22, 2128.

(5) id. 1897, 30, 1518.

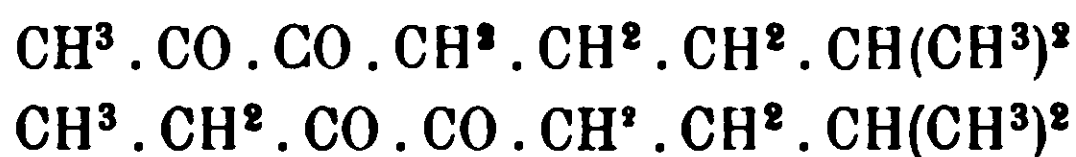
indicato; questa, lavata con benzina e cristallizzata dall'alcool acquoso, si fonde a 169°-70°, sublimandosi parzialmente. All'analisi diede numeri corrispondenti alla formola $C^9H^{18}N^2O^2$.

Gr. 0,1231 di sostanza fornirono cc. 17 di azoto ($H_0 = 743,0$; $t = 24°$), ossia gr. 0,018834.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^9H^{18}N^2O^2$
Azoto	15,29	15,05

Questo punto di fusione coincide con quello della diossima dell'acetilisoamilacetile $CH^3.C(NOH).C(NOH).CH^2.CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2$; però, fondendo quasi tutte le diossime degli α-dichetoni presso a poco alla stessa temperatura, restava sempre il dubbio, da quale dei due α-dichetoni:

$$CH^3.CO.CO.CH^2.CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2$$
$$CH^3.CH^2.CO.CO.CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2$$

la diossima derivasse; abbiamo perciò trasfprmato la diossima prima in dichetone e poi in osazone: questo si fonde a 133°-34°, e fu riconosciuto identico coll'osazone dell'acetilisoamilacetile, ottenuto per altra via ([1]).

Concludiamo quindi che l'unico dichetone che si formi per azione dell'acido nitrico sull'etilisoessilchetone $CH^2.CH^2.CO.CH^2.CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2$ è l'acetilisoamilacetile $CH^3.CO.CO.CH^2.CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2$.

Il dinitroidrocarburo fu caratterizzato allo stato di sale potassico e riconosciuto per dinitroetano.

Gr. 0,2333 di sale fornirono gr. 0,1291 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^2H^3KN^2O^4$
Potassio	24,80	24,68

Torino. Laboratorio di chimica generale della R. Università. Luglio 1898.

([1]) V. Ponzio e De Gaspari, memoria seguente sull'*azione dell'acido nitroso sui chetoni grassi.*

Azione dell' acido nitroso sui chetoni grassi $CH^3.CH^2.CO.CH^2.R$;

di G. PONZIO ed A. DE GASPARI.

Quando l' acido nitroso agisce sui chetoni grassi $CH^3.CO.CH^2.R$, si forma un isonitrosocomposto $CH^3.CO.C(NOH).R$, che si può considerare anche come la monossima di un α-dichetone; noi ci siamo ora proposti d' esaminare quale dei gruppi metilenici è intaccato dall' acido nitroso nei chetoni $CH^3.CH^2.CO.CH^2.R$.

Dalle esperienze che seguono siamo arrivati alla conclusione che: *nell' azione dell' acido nitroso sui chetoni $CH^3.CH^2.CO.CH^2.R$* (almeno in quelli contenenti fino a nove atomi di carbonio ([1])), *si formano sempre due isonitrosochetoni se i chetoni sono a struttura normale, e se ne forma uno solo se hanno struttura terziaria; in quest' ultimo caso, è sempre l' idrogeno del gruppo metilene del radicale alcoolico a struttura normale, mai quello del radicale terziario, che vien sostituito dal gruppo NOH.*

Come si vede, l' analogia tra il modo di agire dell' acido nitrico e dell' acido nitroso sui chetoni ([2]) è completa, anche nel caso dell' etilpentadecilchetone: quei chetoni che coll'acido nitrico danno un α-dichetone, danno coll' acido nitroso un solo isonitrosoderivato, e quelli che con l' acido nitrico forniscono due α-dichetoni, danno coll'acido nitroso due isonitrosochetoni. Tale analogia è una nuova ed importante conferma dell' esattezza dell' ipotesi già fatta (3) intorno al meccanismo dell' ossidazione dei chetoni coll' acido nitrico, secondo la quale si forma dapprima l' isonitrosochetooe, che dà in seguito, per idratazione, il dichetone.

I chetoni studiati, compreso l' etilisobutilchetone di cui si era già occupato uno di noi ([4]), e gli isonitrosochetoni ottenuti sono i seguenti:

([1]) Ci siamo pure occupati dell' etilpentadecilchetone; pare che a tale chetone di peso molecolare molto elevato non possa applicarsi la regola generale; ad ogni modo ci riserviamo di tornare sull' argomento.

([2]) Vedi memoria precedente di Fileti e Ponzio sulla *trasformazione dei chetoni in α-dichetoni.*

([3]) Fileti e Ponzio, Gazz. chim. 1895, **25**, II, 277 e 1897, **27**, I, 255.

([4]) Ponzio, Gazz. chim. 1897, **27**, I, 276.

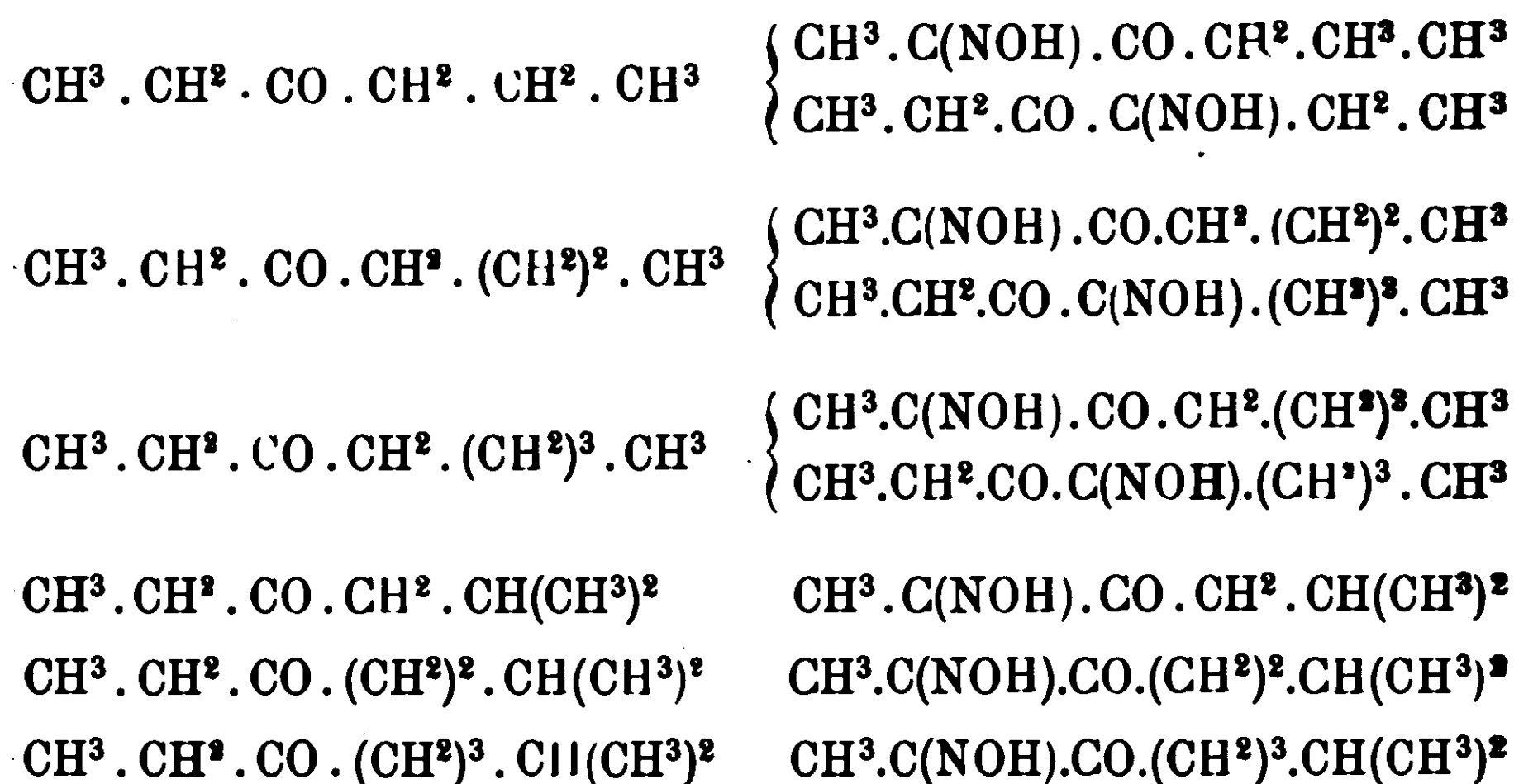
$CH^3 . CH^2 . CO . CH^2 . CH^2 . CH^3$ $\left\{ \begin{array}{l} CH^3.C(NOH).CO.CH^2.CH^2.CH^3 \\ CH^3.CH^2.CO.C(NOH).CH^2.CH^3 \end{array} \right.$

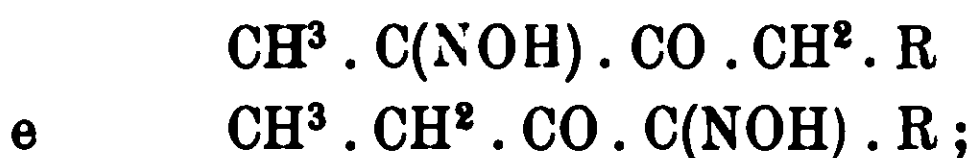
$CH^3 . CH^2 . CO . CH^2 . (CH^2)^2 . CH^3$ $\left\{ \begin{array}{l} CH^3.C(NOH).CO.CH^2.(CH^2)^2.CH^3 \\ CH^3.CH^2.CO.C(NOH).(CH^2)^2.CH^3 \end{array} \right.$

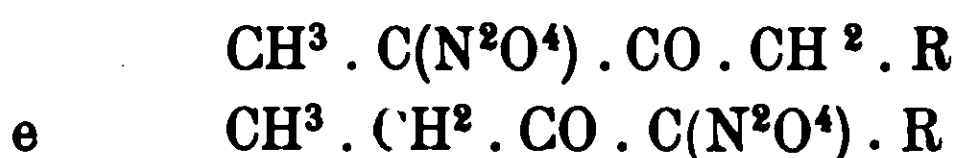
$CH^3 . CH^2 . CO . CH^2 . (CH^2)^3 . CH^3$ $\left\{ \begin{array}{l} CH^3.C(NOH).CO.CH^2.(CH^2)^3.CH^3 \\ CH^3.CH^2.CO.C(NOH).(CH^2)^3.CH^3 \end{array} \right.$

$CH^3 . CH^2 . CO . CH^2 . CH(CH^3)^2$ $CH^3.C(NOH).CO.CH^2.CH(CH^3)^2$

$CH^3 . CH^2 . CO . (CH^2)^2 . CH(CH^3)^2$ $CH^3.C(NOH).CO.(CH^2)^2.CH(CH^3)^2$

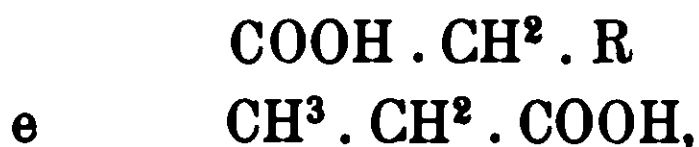
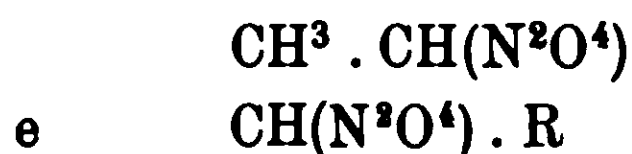
$CH^3 . CH^2 . CO . (CH^2)^3 . CH(CH^3)^2$ $CH^3.C(NOH).CO.(CH^2)^3.CH(CH^3)^2$

Per stabilire la struttura degli isonitrosochetoni ottenuti nei singoli casi, abbiamo fatto agire il tetrossido di azoto, operando nelle condizioni descritte da uno di noi [1] in un precedente lavoro, e, dal dinitroidrocarburo risultante, abbiamo giudicato della posizione del gruppo $= NOH$. Supponiamo, per esempio, di aver ottenuto, da un chetone $CH^3 . CH^2 . CO . CH^2 . R$, il miscuglio dei due isonitrosochetoni isomeri:

$$\begin{array}{ll} & CH^3 . C(NOH) . CO . CH^2 . R \\ e & CH^3 . CH^2 . CO . C(NOH) . R ; \end{array}$$

questi, per azione del tetrossido di azoto, sostituendosi il gruppo NOH col gruppo N^2O^4, fornirebbero i due acildinitroidrocarburi

$$\begin{array}{ll} & CH^3 . C(N^2O^4) . CO . CH^2 . R \\ e & CH^3 . CH^2 . CO . C(N^2O^4) . R \end{array}$$

i quali per idrolisi darebbero, insieme coi due acidi grassi

$$\begin{array}{ll} & COOH . CH^2 . R \\ e & CH^3 . CH^2 . COOH, \end{array}$$

i due dinitroidrocarburi

$$\begin{array}{ll} & CH^3 . CH(N^2O^4) \\ e & CH(N^2O^4) . R \end{array}$$

[1] Ponzio, loc. cit. pag. 272.

facilmente separabili, basandosi sulla differente solubilità dei loro sali potassici. Se invece si parte da un solo isonitrosochetone, si ottiene un solo dinitroidrocarburo.

Etilpropilchetone.

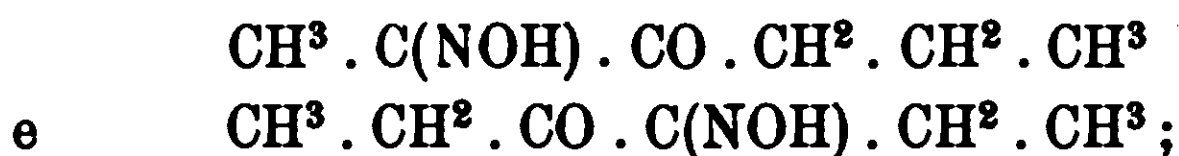
Il chetone, trattato con nitrito d'amile e acido cloridrico secondo le indicazioni di Claisen e Manasse [1], fornisce un olio leggermente colorato, che corrisponde alla formola $C^6H^{11}NO^2$.

Gr. 0,2732 di sostanza fornirono cc. 25,5 di azoto ($H_0 = 738,56$; $t = 19^0$), ossia gr. 0,028704.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^6H^{11}NO^2$
Azoto	10,50	10,85

Quest' olio è una miscela dei due isonitrosochetoni isomeri

$$CH^3 . C(NOH) . CO . CH^2 . CH^2 . CH^3$$
e
$$CH^3 . CH^2 . CO . C(NOH) . CH^2 . CH^3 ;$$

infatti, trattando la sua soluzione in etere anidro colla quantità teorica di tetrossido d'azoto e, cessato lo svolgimento gassoso, lavando l'etere con acqua, agitandolo ripetutamente con soluzione concentrata di carbonato potassico allo scopo di decomporre gli acildinitroidrocarburi formatisi, ed estraendo finalmente con etere la soluzione alcalina gialla acidificata con acido cloridrico diluito, si ottennero dinitroetano e dinitropropano, che furono separati cristallizzando frazionatamente la miscela dei loro sali potassici: la porzione meno solubile non si alterava alla luce ed era dinitropropanpotassio:

Gr. 0,1878 di sostanza fornirono gr. 0,0961 di solfato di potassio.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^3H^5KN^2O^4$
Potassio	22,98	22,67

(1) Berichte 1889, 22, 526.

mentre la porzione più solubile si arrossava alla luce ed era costituita da dinitroetanpotassio:

Gr. 0,2641 di sostanza fornirono gr. 0,1451 di solfato di potassio.

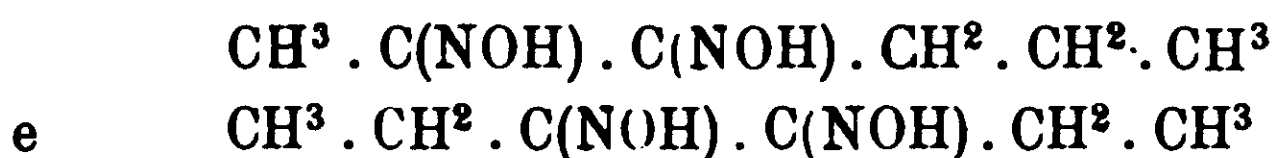
Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^2H^5KN^2O^4$
Potassio	24,62	24,68

Alle stesse conclusioni siamo arrivati trasformando, col metodo di Auwers, il miscuglio degli isonitrosochetoni nella miscela delle diossime

$$CH^3 . C(NOH) . C(NOH) . CH^2 . CH^2 . CH^3$$

e

$$CH^3 . CH^2 . C(NOH) . C(NOH) . CH^2 . CH^3$$

dell'acetilbutirile e del dipropionile: per cristallizzazione frazionata si ebbero due porzioni, una fusibile a 162-166°, l'altra a 152-159°, le quali, trasformate separatamente nei dichetoni (con acido solforico al 20 °/₀) e quindi negli osazoni (mediante la fenilidrazina), diedero due osazoni, l'uno, fondente a 135-136°, fu riconosciuto per acetilbutirilosazone, l'altro, fondente a 160-161°, era dipropionilosazone.

I. Gr. 0,1906 di sostanza fondente a 135-136° fornirono cc. 32,5 di azoto (H_0=730,05; t = 16°), ossia gr. 0,036620.

II. Gr. 0,1590 di sostanza fondente a 160-161° fornirono cc. 26,5 di azoto (H_0=738,92; t = 16°), ossia gr. 0,030266.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C^{18}H^{22}N^4$
	I.	II.	
Azoto	19,20	19,01	19,04

Etilbutilchetone.

Questo chetone non era finora conosciuto; noi l'abbiamo preparato, con rendimento quasi teorico, facendo agire una molecola di zincoetile [1] su due di cloruro di valerile normale, secondo

[1] Lo zincoetile fu preparato, in modo semplicissimo e conveniente, col metodo di Fileti e Cantalupo, Gazz. chim. 1892, 22, II, 387.

il procedimento consigliato da Wagner [1] per l'etilpropilchetone. È un liquido di odore gradevole, incoloro, bollente a 147-148° ($H_0 = 742,9$).

Gr. 0,1715 di sostanza fornirono gr. 0,4638 di anidride carbonica e gr. 0,1926 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^7H^{14}O$
Carbonio	73,76	73,68
Idrogeno	12,47	12,28

Trattato con nitrito d'amile col metodo solito, fornì un olio appena colorato, che corrisponde alla formola $C^7H^{13}NO^2$.

Gr. 0,2858 di sostanza fornirono cc. 24 di azoto ($H_0 = 739,42$; $t = 16^0$), ossia gr. 0,027393.

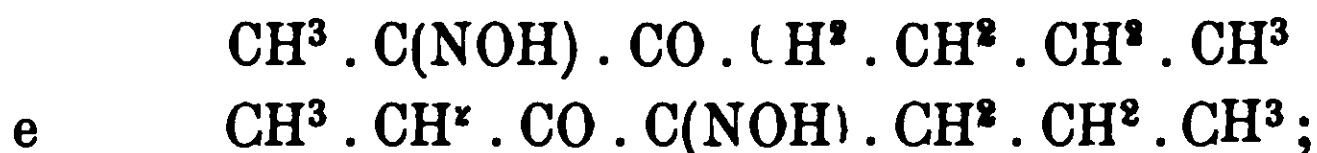
Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^7H^{13}NO^2$
Azoto	9,58	9,79

Esso è una miscela dei due isonitrosochetoni isomeri

$$CH^3 . C(NOH) . CO . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^3$$

e

$$CH^3 . CH^2 . CO . C(NOH) . CH^2 . CH^2 . CH^3 ;$$

trattandolo infatti con tetrossido di azoto nel modo indicato a proposito dell'etilpropilchetone, si ebbero i sali potassici del dinitrobutano e del dinitroetano, quest'ultimo però non perfettamente puro, (calcolato per $C^2H^3KN^2O^4$, $K = 24,68$ %; trovato 24,12. Calcolato per $C^4H^7KN^2O^4$, $K = 20,93$ %; trovato 20,89).

Etilamilchetone.

Béhal [2] aveva già ottenuto questo chetone idratando il metiletilacetilene. Noi l'abbiamo più comodamente preparato, con eccellente rendimento, facendo agire nel solito modo lo zincoetile

(1) Journ. f. prak. Chem. 1891, **44**, 261.

(2) Bull. soc. chim. 1888, **50**, 359.

sul cloruro di caproile [1]. È un liquido incoloro, di odore gradevole, che bolle a 169-170° ($H_0 = 737,8$).

Gr. 0,2148 di sostanza fornirono gr. 0,5901 di anidride carbonica e gr. 0,2444 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^8H^{16}O$
Carbonio	74,92	75,00
Idrogeno	12,64	12,50

Per azione del nitrito di amile, fornì un olio leggermente colorato in giallo brunastro, che all'analisi diede i seguenti risultati.

Gr. 0,3427 di sostanza fornirono cc. 26,3 di azoto ($H_0 = 740,8$; $t = 16^0$), ossia gr. 0,030075.

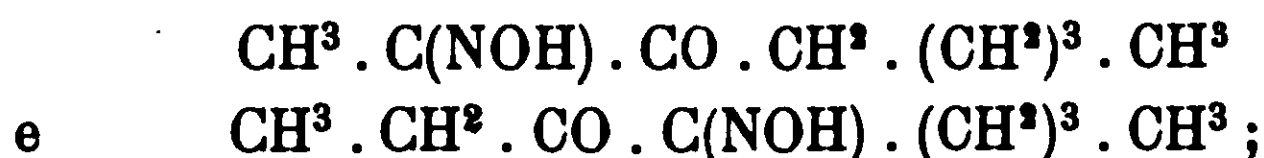
Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^8H^{15}NO^2$
Azoto	8,77	8,91

Esso è una miscela dei due isonitrosochetoni isomeri

$$CH^3 . C(NOH) . CO . CH^2 . (CH^2)^3 . CH^3$$

e

$$CH^3 . CH^2 . CO . C(NOH) . (CH^2)^3 . CH^3;$$

difatti, trattato con tetrossido d'azoto, diede i sali del dinitropentano e del dinitroetano.

Gr. 0,2311 di sostanza fornirono gr. 0,1006 di solfato di potassio.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^5H^9KN^2O^4$
Potassio	19,51	19,50

Gr. 0,3139 di sostanza fornirono gr. 0,1722 di solfato di potassio.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^2H^3KN^2O^4$
Potassio	24,59	24,68

[1] Il cloruro di caproile (cloruro dell'acido essilico normale) da noi ottenuto, bolle a 154-156° ($H_0 = 737,8$).

Etilisoamilchetone.

L' *etilisoamilchetone* $CH^3 . CH^2 . CO . CH^2 . CH^2 . CH(CH^3)^2$ non si trova finora descritto nella letteratura e noi l' abbiamo preparato, con ottimo rendimento, per l'azione di due molecole del cloruro dell' acido isobutilacetico [1] su di una molecola di zincoetile. È un liquido incoloro, di odore gradevolissimo, che bolle a 163-163°,5 ($H_0 = 734,2$).

Gr. 0,2785 di sostanza diedero gr. 0,7639 di anidride carbonica e gr. 0,3176 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^8H^{16}O$
Carbonio	74,80	75,00
Idrogeno	12,67	12,50

Il nitrito di amile agisce su questo chetone fornendo un solo isonitrosoderivato, cioè l' *isonitrosoetilisoamilchetone* $CH^3 . C(NOH) . CO . CH^2 . CH^2 . CH(CH^3)^2$, il quale non era ancora conosciuto, e costituisce un liquido appena colorato in giallo bruno.

Gr. 0,3211 di sostanza fornirono cc. 25 di azoto ($H_0 = 741,04$; $t = 8°$), ossia gr. 0,028706.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^8H^{15}NO^2$
Azoto	8,93	8,91

Che ad esso debba attribuirsi la formola scritta sopra e non la $CH^3 . CH^2 . CO . C(NOH) CH^2 . CH(CH^3)^2$, risulta da ciò che, mediante cloridrato di idrossilamina e idrato sodico, diede la diossima dell' acetilisocaproile [2] fondente a 177-178°; e inoltre, con un procedimento un po' più lungo, ossia passando successiva-

(1) Il cloruro dell' acido isobutilacetico (isocapronico) $(CH^3)^2CH . CH^2 . CH^2 . COCl$ da noi ottenuto, bolle a 143-145° ($H_0 = 741,58$).

(2) Riguardo al punto di fusione della diossima dell' acetilisocaproile, vedi memoria precedente di Fileti e Ponzio, sulla *trasformazione dei chetoni in α-dichetoni.*

mente per l' idrazossima e l'idrazone, fornì l'osazone dello stesso dichetone, fondente a 115° [1].

In questa occasione abbiamo preparato alcuni derivati sinora non conosciuti dell'acetilisocaproile $CH^3 . CO . CO . CH^2 . CH^2 . CH(CH^3)^2$, da Pechmann impropriamente chiamato acetilcaproile [2].

β,α-acetilisocaproilidrazossima $CH^3 . C(NOH) . C(N^2HC^6H^5) CH^2 . CH^2 . CH(CH^3)^2$. Fu ottenuta mescolando le soluzioni alcooliche di quantità equimolecolari di isonitrosoetilisoamilchetone e di fenilidrazina, e lasciando alcune ore in riposo in ambiente tiepido. Cristallizza dall' alcool leggermente acquoso in laminette quasi bianche, fusibili a 113-114°.

Gr. 0,1811 di sostanza diedero cc. 27,5 di azoto ($H_0 = 734{,}05$; $t = 17°$), ossia gr. 0,031026.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{21}N^3O$
Azoto	17,13	17,00

È solubile in tutti gli ordinarî solventi organici, ma non è stabile.

β-acetilisocaproilidrazone $CH^3 . CO . C(N^2HC^6H^5) . CH^2 . CH^2 . CH(CH^3)^2$ [3]. Si preparò scaldando per mezz' ora in apparecchio a ricadere l'idrazossima con cc. 20 di alcool e cc. 5 di acido cloridrico fumante. Cristallizza dall' alcool in finissimi aghi quasi bianchi, fusibili a 92-93°.

Gr. 0,2000 di sostanza diedero cc. 21 di azoto ($H_0 = 739{,}05$; $t = 17°$), ossia gr. 0,023856.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{20}N^2O$
Azoto	11,92	12,06

(1) Pechmann, Berichte 1889, **22**, 2124.

(2) Il vero acetilcaproile ed i suoi derivati sono descritti da Ponzio e Prandi nella memoria seguente.

(3) Questo è indubbiamente un β-idrazone; non possiamo però per esclusione affermare che quello già descritto da Pechmann (Berichte 1889, **22**, 2123), senza indicarne il metodo di preparazione, sia l'α-idrazone dell'acetilisocaproile, perchè i rispettivi punti di fusione 92-93° e 99-100° sono troppo vicini.

È abbastanza solubile a caldo, poco a freddo, in alcool, ligroina, etere e benzina. Scaldato per tre ore a 150° in bagno d'olio con fenilidrazina, si trasforma nell'acetilisocaproilosazone fusibile a 115° e descritto già da Pechmann (loc. cit.).

Etilisoessilchetone.

Per la preparazione di questo chetone, ci occorreva il cloruro dell'acido isoamilacetico, che abbiamo ottenuto scaldando a bagno maria l'acido con un po' meno della quantità teorica di tricloruro di fosforo, decantando, a reazione finita, il liquido dall'acido fosforoso depostosi al fondo del palloncino e distillandolo. Il *cloruro di isoamilacetile* $(CH^3)^2CH . CH^2 . CH^2 . CH^2 . COCl$ bolle a 168-169° ($H_0 = 739,44$); fatto reagire con zincoetile, ci diede, con rendimento quasi teorico, l'*etilisoessilchetone* $CH^3 . CH^2 . CO . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH(CH^3)^2$, finora non conosciuto, che è un liquido incoloro, di odore gradevole di frutta, bollente a 185° ($H_0 = 740,32$).

Gr. 0,2074 di sostanza diedero gr. 0,5773 di anidride carbonica e gr. 0,2404 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^9H^{18}O$
Carbonio	75,91	76,05
Idrogeno	12,87	12,67

Per trattamento con nitrito d'amile e acido cloridrico fumante nelle solite condizioni, dà un solo isonitrosoderivato, l'*isonitroso-etilisoessilchetone* $CH^3 . C(NOH) . CO . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH(CH^3)^2$, finora non preparato, e che è un olio appena colorato in giallo.

Gr. 0,2501 di sostanza fornirono cc. 18,5 di azoto ($H_0 = 742,31$; $t = 22°$), ossia gr. 0,020648.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^9H^{17}NO^2$
Azoto	8,19	8,18

La sua costituzione fu dedotta, anche in questo caso, dal comportamento con tetrossido d'azoto, mediante il quale si ottenne dinitroetano, che fu caratterizzato allo stato di sale potassico.

Gr. 0,2177 di sostanza fornirono gr. 0,1196 di solfato di potassio.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^9H^{15}KNO^2$
Potassio	24,62	24,68

Dell'acetilisoamilacetile $CH^3 . CO . CO . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH(CH^3)^2$ abbiamo preparato qualche derivato che qui descriviamo.

Acetilisoamilacetildiossima $CH^3 . C(NOH) . C(NOH) . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH(CH^3)^2$. Si ottiene per azione del cloridrato di idrossilamina e idrato sodico sull' isonitrosochetone secondo il metodo di Auwers. Lavata con benzina e quindi cristallizzata dall' alcool, si presenta in sottili aghi bianchissimi, fusibili a 169-170° con parziale sublimazione.

Gr. 0,1150 di sostanza fornirono cc. 15,5 di azoto ($H_0 = 743,19$; $t = 23°$), ossia gr. 0,017252.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^9H^{18}N^2O^2$
Azoto	15,00	15,05

È poco solubile a caldo in acqua, a freddo in ligroina e benzina, abbastanza in etere e acetone.

β,α-acetilisoamilacetilidrazossima $CH^3 . C(NOH) . C(N^2HC^6H^5) . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH(CH^3)^2$. Si forma, col riposo in ambiente tiepido, mescolando le soluzioni alcooliche di quantità equimolecolari di isonitrosoetilisoessilchetone e di fenilidrazina. Cristallizza dall' alcool leggermente acquoso in laminette appena giallognole, fusibili a 115-116°.

Gr. 0,2063 di sostanza fornirono cc. 30 di azoto ($H_0 = 743,19$; $t = 21°$), ossia gr. 0,033689.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^{15}H^{23}N^3O$
Azoto	16,32	16,09

È solubile in etere, ligroina, benzina, acetone.

Acetilisoamilacetiloeazone $CH^3 . C(N^2HC^6H^5) . C(N^2HC^6H^5) . CH^2 . CH^2 .$

$CH^2.CH(CH^3)^2$. Si preparò dalla diossima passando pel dichetone e scaldando questo per tre ore in bagno d'olio a 130°. Cristallizza dall'alcool leggermente acquoso in prismetti giallognoli, fusibili a 133-134°.

Gr. 0,1315 di sostanza fornirono cc. 19,8 di azoto ($H_0 = 743,69$; $t = 24°$), ossia gr. 0,021955.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^{21}H^{28}N^4$
Azoto	16,69	16,66

È abbastanza solubile in etere, acetone, alcool, benzina e ligroina.

Torino. Laboratorio di chimica generale della R. Università. Luglio 1898.

Sull'acetilcaproile;

di G. PONZIO ed O. PRANDI.

Nel suo lavoro sui 2,3-dichetoni ([1]) Pechmann descrisse, sotto il nome di acetilcaproile, l'acetilisocaproile $CH^3.CO.CO.CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2$. Il vero acetilcaproile (2,3-octadione), $CH^3.CO.CO.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$, fu per la prima volta ottenuto, per azione dell'acido nitrico sul metilessilchetone, da Fileti e Ponzio ([2]), i quali ne descrissero però soltanto la diossima, fusibile a 171-72°, punto di fusione molto vicino a quello delle diossimo di quasi tutti gli α-dichetoni.

Siccome importava conoscere meglio questo dichetone, perchè si doveva compararlo con quello ottenuto in alcune esperienze che erano in corso in questo laboratorio, così lo abbiamo preparato partendo dall'etere amilacetacetico normale. In questa circostanza abbiamo avuto occasione di constatare che l'isonitrosocomposto ottenuto da Holleman ([3]) per azione del nitrito d'amile sul metil-

([1]) Berichte 1889, **22**, 2128.
([2]) Gazz. chim. 1895, **25**, I, 244.
([3]) Réc. travaux chim. 1891, **10**, 214.

essilchetone, non ha la formola $CH(NOH).CO.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$ attribuitagli dall'autore, ma invece quest'altra $CH^3.CO.C(NOH).CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$, poichè è identico con quello da noi ottenuto per azione dell'acido nitroso sull'etere amilacetacetico normale, seguendo il metodo di Meyer e Züblin [1].

Etere amilacetacetico normale $CH^3.CO.CH(CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3).COOC^2H^5$. Come punto di partenza per la preparazione di questo etere, che finora non era stato descritto, si scelse l'acido essilico normale (acido capronico) il quale fu trasformato successivamente in cloruro acido, in capronamide, in amilamina, in alcool amilico e finalmente in ioduro di amile normale.

Si sciolsero poi, seguendo il procedimento consigliato da Burton [2], gr. 1,7 di sodio in gr. 17 di alcool assoluto, si scaldò in apparecchio a ricadere con gr. 10,1 di etere acetacetico e gr. 15,5 del ioduro di amile normale fino a scomparsa della reazione alcalina, si lavò con acqua e si seccò il prodotto su cloruro di calcio.

L'etere amilacetacetico normale così ottenuto è un liquido incoloro, di debole odore di frutta, insolubile nell'acqua e più leggero di essa, e bollente a 242-44° ($H_0 = 738,44$).

Gr. 0,1692 di sostanza fornirono gr. 0,1573 di acqua e gr. 0,4097 di anidride carbonica.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^{11}H^{20}O^3$
Carbonio	66,02	66,00
Idrogeno	10,32	10,00

Gr. 10 di questo etere, saponificati con idrato potassico al 5 %, si trattarono colla quantità teorica di nitrito potassico e si aggiunse poi poco a poco, e raffreddando in ghiaccio, tanto acido solforico al 20 % fino a che il liquido assunse una reazione nettamente acida. Allora si alcalinizzò con idrato sodico, si lavò con etere per eliminare il prodotto inalterato, si acidificò nuovamente e si estrasse con etere l'isonitrosocomposto, il quale, cristallizzato

(1) Berichte 1878, **11**, 320.

(2) American chem. Journ. 1881, **3**, 385.

dagli eteri di petrolio bollenti fra 30° e 50°, si ebbe in laminette splendenti, fusibili a 55-56°.

Gr. 0,3010 di sostanza fornirono cc. 23,2 di azoto ($H_0 = 740,80$; $t = 15°$) ossia gr. 0,026631.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^8H^{15}NO^2$
Azoto	8,84	8,91.

Visto il suo modo di formazione, questo isonitrosochetone ha indubbiamente la formola $CH^3 . CO . C(NOH) . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^3$; esso è identico con quello ottenuto da Holleman (v. sopra) dal metilcssilchetone e nitrito d'amile, e dà gli stessi derivati.

Acetilcaproile $CH^3 . CO . CO . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^3$ (2,3-octadione). Fu preparato dalla sua monossima, mediante riscaldamento con acido solforico diluito. Siccome però in questo caso la sostituzione dell'ossigeno al gruppo >NOH ha luogo con grande difficoltà, così conviene operare con poca sostanza e nel modo seguente. A gr. 500 di acido solforico al 20 °/₀ si aggiunge un grammo di isonitrosochetone e si distilla col vapore fino a che passano goccioline gialle: allora si introduce nel pallone un altro grammo di sostanza, si distilla di nuovo e così di seguito. Il prodotto di cinque operazioni successivo si distilla ancora una volta su acido solforico al 20 °/₀, e poichè, malgrado tutte le precauzioni, il distillato contiene sempre un po' di isonitrosochetone inalterato, così si tratta l'olio giallo con soluzione di bisolfito sodico fino a decolorazione e si lava con etere la soluzione bisolfitica: da questa per acidificazione con acido solforico e distillazione col vapore, si ha finalmente il dichetone, il quale però si deve ancora distillare un'ultima volta col vapore su polvere di marmo. Separato poi dall'acqua, dove è quasi insolubile, mediante un imbuto a robinetto e seccato su cloruro di calcio, lo si ha perfettamente puro, come un liquido giallo di odore gradevole, bollente a 172-73° ($H_0 = 732,8$).

Gr. 0.1914 di sostanza fornirono gr. 0,1744 di acqua e gr. 0,4734 di anidride carbonica.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^8H^{14}O^2$
Carbonio	67,45	67,60
Idrogeno	10,12	9,86

Allo stesso dichetone si arriva partendo dalla diossima che si ottiene dai prodotti dell'azione dell'acido nitrico sul metilessilchetone [1].

α,β-acetilcaproilidrazossima $CH^3.C(N^2HC^6H^5).C(NOH).CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$. Si forma col riposo mescolando soluzioni alcooliche di quantità equimolecolari dell'isonitrosochetone e di fenilidrazina. Cristallizza dall'alcool acquoso in fini aghi giallognoli, fusibili a 110°.

Gr. 0,1805 di sostanza fornirono cc. 27,3 di azoto ($H_0 = 737,82$; $t = 16^0$), ossia gr. 0,030920.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{21}N^3O$
Azoto	17,13	17,00

È poco solubile, anche a freddo, in benzina, cloroformio ed eteri di petrolio. Dà la reazione di Pechmann con acido solforico e cloruro ferrico, ma non è stabile e dopo qualche settimana si resinifica.

α-acetilcaproilidrazone $CH^3.C(N^2HC^6H^5).CO.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$. Si ottiene scaldando per mezz'ora l'idrazossima con 20 cc. d'alcool e 5 cc. di acido cloridrico fumante; cristallizza dall'alcool in laminette splendenti, appena giallognole, fusibili a 103-104°.

Gr. 0,1423 di sostanza fornirono cc. 15,5 di azoto ($H_0 = 724.76$; $t = 17^0$), ossia gr. 0,017263.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{20}N^2O$
Azoto	12,13	12,06

[1] Fileti e Ponzio, loc. cit.

È solubile nei solventi organici ordinari, un po' meno in alcool ed eteri di petrolio.

Acetilcaproilosazone $CH^3 . C(N^2HC^6H^5) . C(N^2HC^6H^5) . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^3$. Fu preparato scaldando per 3 ore a 130° l'idrazone ora descritto con una molecola di fenilidrazina, come pure trattando il dichetone con due molecole di fenilidrazina. Cristallizza dall' alcool in prismetti giallo-bruni, fusibili a117-118°.

Gr. 0,1775 di sostanza fornirono cc. 27,5 di azoto ($H_0 = 739,6$; $t = 19°$), ossia gr. 0,031002.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C^{20}H^{26}N^4$
Azoto	17,46	17,39

Si scioglie nei solventi organici ordinari, un po' meno in alcool e ligroina.

Torino. Laboratorio di chimica generale della R. Università. Luglio 1898.

Derivati del benzofenone;
nota IV di PIETRO BARTOLOTTI.

(Giunta il 7 agosto 1898).

Col metodo stesso, col quale io ottenni il benzoguaiacolo, il dimetilbenzipirogallolo ed altri composti di costituzione analoga, ho ora preparato il benzocreosolo, partendo dall' azione del cloruro di benzoile sul benzoilcresolo in presenza di cloruro di zinco, e saponificando poi il prodotto, dalla reazione ottenuta, con idrossido sodico in soluzione alcoolica.

Benzoilbenzocreosolo.

Il creosolo, acquistato dalla nota casa F. Kahlbaum di Berlino, fu disciolto in idrossido sodico, e col metodo di Baumann per mezzo del cloruro di benzoile fu trasformato in benzoilcresolo. Il liquido

pesante, dalla reazione ottenuto, fu trattato, dopo aver separato l'acqua sovrastante, con soluzione concentrata di carbonato sodico, per scomporre il cloruro di benzoile eccedente. Si lasciò per due giorni agire il carbonato sodico, e così si ottenne il benzoato sotto forma di massa solida e cristallina, impregnata però da una sostanza oleosa. Raccolto e lavato il prodotto, fu cristallizzato dall'alcool.

Per preparare il benzoilbenzocreosolo, furono in una beuta posti a reagire: benzoilcreosolo p. 1, cloruro di benzoile p. 1,58, cloruro di zinco p. 1. La beuta fu chiusa con tappo munito di un tubo a cloruro di calcio, poi fu messa a bagno maria. Il miscuglio ben presto diviene giallo, e poi entra in viva reazione, divenendo rosso-bruno, e sviluppando gran quantità di acido cloridrico. Per completare la reazione, s'immerge la beuta nell'acqua bollente. Dopo circa un'ora e mezza, quando non si sviluppa più acido cloridrico, si toglie dal bagno maria il prodotto, e si tratta con acqua bollente, per sciogliere completamente il cloruro di zinco. Si abbandona il tutto a sè per 24 ore, poi si decanta l'acqua, e si lava più volte per decantazione il prodotto, che si presenta sotto forma di una massa pastosa e giallo-pallida. Si tratta da ultimo con soluzione concentrata di carbonato sodico, e si abbandona a sè per altre 24 ore. Si ottiene in tal modo un corpo di color giallo-pallido, pressochè solido, che si lava ripetutamente, e si cristallizza ripetutamente dall'alcool. Il rendimento è eccellente. Il composto si presenta sotto forma di cristalli bianchi, fusibili a 95-96°.

Il corpo all'analisi elementare ha dato risultati conducenti alla formula:

$$C_{22}H_{18}O_4.$$

Gr. 0,2318 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,6474 di CO_2 e gr. 0,1129 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{18}O_4$
C	76,17	76,30
H	5,41	5,20

Una determinazione di ossimetili col metodo di Zeisel dimostrò la presenza di un solo ossimetile nella molecola.

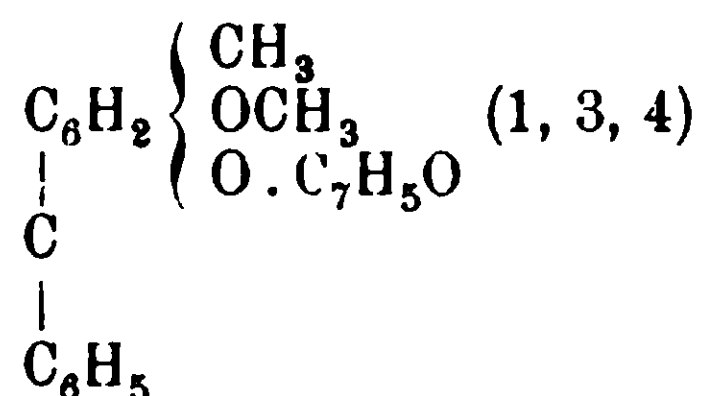
Gr. 0,4222 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,2880 di AgI.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{21}H_{15}O_3(OCH_3)$
OCH_3	8,99	8,96.

Per raffreddamento dell' acido jodidrico, adoperato nella determinazione dell' ossimetile, si separò dall' acido benzoico.

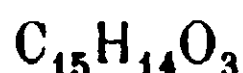
La formula di costituzione del nuovo corpo dovrebbe essere:

$$
\begin{array}{l}
C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ OCH_3 \\ O.C_7H_5O \end{array} \right. \quad (1, 3, 4) \\
\,| \\
C \\
\,| \\
C_6H_5
\end{array}
$$

Esso infatti per parziale saponificazione con idrossido sodico dà luogo al benzocreosolo.

Benzocreosolo

Per preparare il benzocreosolo, fu disciolto il benzoilbenzocreosolo, preparato nel modo precedentemente descritto, in alcool a caldo, e al prodotto fu aggiunta una soluzione idroalcoolica e calda d'idrossido sodico. Il liquido diviene rosso-bruno; si fa bollire rapidamente per qualche secondo, si fa un saggio per vedere se il prodotto è completamente solubile nell' acqua, e quando si è certi che la saponificazione è avvenuta completamente, si aggiunge acqua, si fa cadere il liquido in un vaso a precipitare contenente acido solforico molto diluito, e si agita. Per azione dell' acido solforico si separa una sostanza cristallina, si abbandona il vaso a sè per 15 minuti, poi si aggiunge carbonato sodico a reazione alcalina, facendolo agire per qualche ora. Il prodotto, raccolto e lavato alla pompa, fu fatto disseccare, poi fu cristallizzato dall' alcool. Il rendimento, se la saponificazione viene eseguita con accuratezza, è pressochè uguale a quello richiesto dalla teoria.

Il corpo si presenta sotto forma di cristalli bianchi, splendenti, fusibili a 150°, insolubili nell'acqua, solubili nei solventi ordinari; esso è solubile anche nell'idrossido sodico, con colorazione gialla intensa, e si separa cristallizzata per azione dell'anidride carbonica. In soluzione idroalcoolica dà con cloruro ferrico una colorazione verdastra.

All'analisi elementare si ottennero risultati conducenti alla formula:

$$C_{15}H_{14}O_3$$

Gr. 0,2819 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,7699 di CO_2 e gr. 0,1538 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{14}O_3$
C	74,48	74,38
H	6,06	5,79

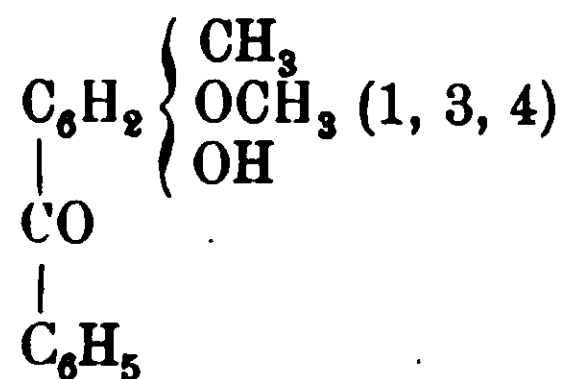
Una determinazione di ossimetili col metodo di Zeisel dimostrò la presenza di un solo ossimetile nella molecola.

Gr. 0,2790 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,2721 di AgI.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{11}O_2(OCH_3)$
OCH_3	12,86	12,81

La formula adunque di costituzione del benzocreosolo ottenuto sarà:

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ OCH_3 \ (1, 3, 4) \\ OH \end{array} \right. \\ \quad | \\ CO \\ \quad | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Esso corrisponde quindi all'etere monometilico della benzoomopirocatechina, che però non ho potuto ottenere per azione dell'acido jodidrico concentrato sul composto descritto; infatti nella

determinazione dell' ossimotile, per raffreddamento dell' acido jodidrico, si separa cristallizzato dell' acido benzoico.

Preparando dal benzocreosolo il benzoato col metodo di Baumann, si ha un liquido, che col tempo solidifica. Il prodotto fu raccolto, lavato, messo a contatto per 24 ore con carbonato sodico, poi, raccolto di nuovo e lavato, fu cristallizzato dall' alcool. Da questo solvente si ottengono cristalli bianchi, fusibili a 95-96°, del tutto identici a quelli ottenuti per azione del cloruro di benzoile sul benzoilcreosolo in presenza di cloruro di zinco.

Acetilbenzocreosolo

Si ottiene l' acetato del benzocreosolo facilmente e con buon rendimento, facendo agire a caldo l' anidride acetica sul benzocreosolo in presenza di acetato sodico fuso.

Gr. 2 di benzocreosolo, posti in un palloncino con gr. 8 di anidride acetica e gr. 1,50 di acetato sodico anidro, furono fatti bollire per alcune ore a ricadere in bagno di olio. Compiuta la reazione, distillato l' eccesso di anidride acetica a b. m. e a pressione ridotta, al residuo fu aggiunta soluzione concentrata di carbonato sodico. Per aggiunta del carbonato sodico si separò un liquido incoloro, che col tempo si solidificò in massa cristallina e bianca. Il prodotto fu lasciato per 24 ore a contatto della soluzione alcalina, poi fu raccolto, lavato, seccato e cristallizzato dall' alcool. Si ottiene da questo solvente in cristalli bianchi, fusibili a 77°5.

All' analisi elementare si ottennero risultati conducenti alla formula:

$$C_{17}H_{16}O_4.$$

Gr. 0.1895 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,4981 di CO_2 e gr. 0,0975 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{16}O_4$
C	71,68	71,83
H	5,72	5,63

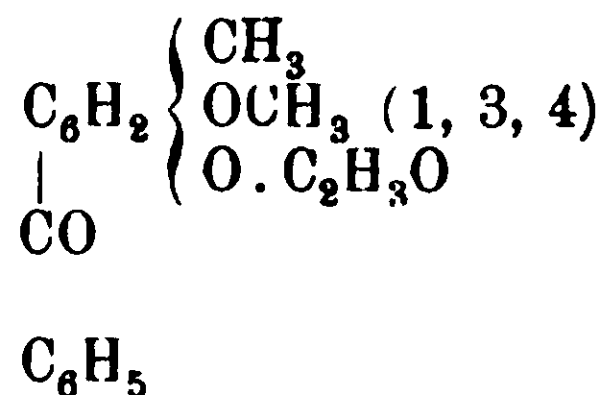
Il numero degli acetili fu determinato indirettamente con una determinazione di ossimetili col metodo di Zeisel.

Gr. 0,03998 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,3261 di AgI.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{13}O_3(OCH)_3$
OCH_3	10,76	10,91

La formula di costituzione del corpo quindi sarà:

$$
\begin{array}{l}
C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ OCH_3 \;\; (1,\ 3,\ 4) \\ O.C_2H_3O \end{array} \right. \\
\;| \\
CO \\
\\
C_6H_5
\end{array}
$$

Dall'acido jodidrico, adoperato nella determinazione dell'ossimetile, si è separato per raffreddamento un corpo bianco e cristallino, che fu riconosciuto non essere altro che acido benzoico.

Metilbenzocreosolo

Metilando il benzocreosolo si ottiene facilmente il corrispondente etere metilico. Per preparare questo composto, si partì da sostanze purissime.

In un palloncino furono messi gr. 2,50 d'idrossido potassico fuso, e furono disciolti a bagno maria in c. c. 12 di alcool metilico. Dopo completa soluzione, si aggiunsero gr. 5 di benzocreosolo, e, dopo raffreddamento, gr. 8 di joduro di metile. Il miscuglio fu fatto bollire lentamente a ricadere in apparecchio chiuso da una colonna di mercurio; a mano a mano che procedeva la metiiazione, si separava del joduro di potassio. Dopo 4 ore circa di riscaldamento si distillò a b. m. l'alcool metilico e l'eccesso di joduro di metile, poi al residuo fu aggiunta dell'acqua. Per aggiunta dell'acqua si separò un liquido, il quale non solidificò neanche dopo lungo tempo. Fu estratto quindi con etere, il quale filtrato e distillato lasciò un residuo liquido, densissimo, incoloro, il quale fu seccato nel vuoto in presenza di acido solforico.

Gli scarsi mezzi di lavoro, di cui dispongo, mi hanno impedito di distillare nel vuoto il composto, e per tema che, distillandolo

alla pressione ordinaria, si decomponesse, ho analizzato il liquido ottenuto dall' etere, e proveniente da benzocreosolo purissimo.

L' analisi diede risultati conducenti alla formula:

$$C_{16}H_{16}O_3.$$

Gr. 0,2144 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,5884 di CO_2 e gr. 0,1236 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{16}O_3$
C	74,84	75,00
H	6,40	6,25

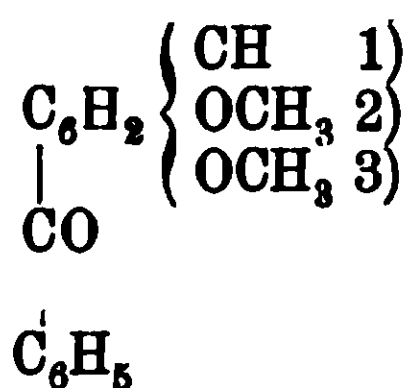
Una determinazione di ossimetili col metodo di Zeisel ha dimostrato la presenza di due gruppi ossimetilici nella molecola.

Gr. 0,2235 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,4047 di AgI.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{10}O(OCH_3)_2$
OCH_3	23,89	24,21

Quindi la formola di struttura del corpo sarà:

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} CH & 1) \\ OCH_3 & 2) \\ OCH_3 & 3) \end{array} \right. \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Per azione dell' acido jodidrico il composto si scinde come nei casi precedenti, e si ottiene dell' acido benzoico.

Il metilbenzocreosolo potrebbe forse anche ottenersi, condensando l' etere metilico del creosolo con cloruro di benzoile in presenza di cloruro di zinco.

Oltre i composti precedenti, ho ottenuto alcuni altri corpi, di cui ora dò un brevissimo cenno. Facendo agire il benzoil-m-creosolo

sul cloruro di benzoile in bagno di olio a 130° e in presenza di cloruro di zinco, quindi operando come per la preparazione del benzoilbenzocreosolo, si ottiene cristallizzato dall'alcool un corpo di aspetto setaceo, fusibile, dopo una sola cristallizzazione, a 112°; esso, se la reazione è normale, dovrebbe essere il benzoilbenzo-m-creosolo; questo corpo per parziale saponificazione con idrossido sodico in soluzione alcoolica, e operando come per la preparazione del benzocreosolo, dà un altro composto, che, cristallizza del miscuglio di benzolo ed etere petrolico in mammelloni bianchi, fusibili a 128° circa. Esso, se la reaziono è normale, dovrebbe essere il benzo-m-creosolo; dà infatti un etere metilico liquido e probabilmente darà anche un acetato. Ho inoltre preparato, condensando il dimetilidrochinone col cloruro di benzoile in presenza di cloruro di zinco, un liquido denso, che probabilmente sarà il dimetilbenzoidrochinone. Infine, dai composti chetonici da me ottenuti per sintesi e già pubblicati, ho preparato alcune ossime, di cui mi occuperò in apposita nota. Io faccio le più ampie riserve sulla composizione e sulla costituzione dei composti accennati, perchè non ancora sottoposti ad analisi; ho creduto opportuno però di accennare alla preparazione di questi corpi, non per altro che per prender data, giacchè, essendo in condizioni difficilissime di lavoro, le mie ricerche procedono molto lentamente.

Melfi. Laboratorio di chimica generale del R. Istituto tecnico. Loglio 1898.

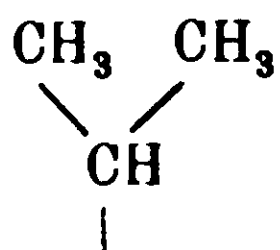
Azione del cloro sull'acido isobutilacetico; nota di C. MONTEMARTINI.

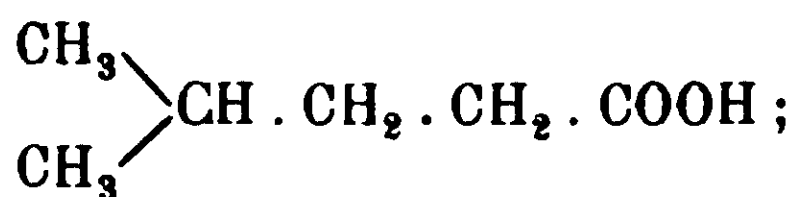
(Giunta il 25 agosto 1898).

In un precedente lavoro sull'acido isovalerianico [1] ho dimostrato che, contrariamente a quanto avviene pel bromo ed a quanto si dice ordinariamente, quando si clorura limitatamente tale acido, portato ad una temperatura vicina ai 100° in presenza di luce solare, il cloro va a sostituire l'idrogeno terziario in posizione β.

[1] Gazz. chim. ital. XXVII, p. II, 1897.

Ho voluto vedere se questa tendenza del eloro a sostituire l'idrogeno terziario, che si manifesta non solo per l'acido isovalerianico, ma anche per l'acido isobutirrico [1], esistesse ancora per isomeri superiori perchè allora avrei potuto formulare una *regola* per l'azione del cloro su acidi monobasici contenenti il gruppo

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ | \end{array}$$

Nella presente nota riporto gli studi fatti coll' acido isobutilacetico

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} CH \, . \, CH_2 \, . \, CH_2 \, . \, COOH \; ;$$

se su di esso l'azione del cloro fosse simile a quella sugli acidi isobutirrico ed isovalerianico, il cloro dovrebbe entrare in posizione γ.

L'acido impiegato mi fu fornito da Kahlbaum, e fu preparato dal cianuro isoamilico, bolliva a 200° o passava tutto fra 3 gradi. La clorurazione fu fatta con 200 grammi di acido, nel modo identico a quello descritto per l'acido isovalerianico nel sopra citato lavoro. Il cloro anche qui è assorbito immediatamente con contemporaneo sviluppo di acido cloridrico; se la luce solare viene a mancare (pel passaggio di nubi), o se la temperatura dell'acqua, in cui sta immerso il recipiente che contiene l'acido, si abbassa sotto i 90°, la reazione cessa e l'acido si colora in giallo. La clorurazione per la quantità d'acido impiegata durò sette ore, e fu fermata quando, dopo avere spostato l'acido cloridrico con una corrente d'aria, l'acido aveva raggiunto il peso di 259 grammi.

Al prodotto della reazione si aggiunsero due volumi di alcool assoluto, si saturò la miscela con acido cloridrico gasoso e secco, e dopo due giorni si scacciò più completamente che fu possibile l'acido cloridrico e l'alcool per mezzo di bagno ed acqua.

Dall' alcool passato si separa, diluendo con acqua, un olio che

[1] Balbiano. Gazz. chim. ital. 1878-1879.

pel suo punto di ebollizione (160°) riconobbi essere dell'etere etilico dell'acido isobutilacetico.

Il residuo dal quale si era separato uno strato acquoso fu trattato con etere ed acqua, l'etere fu lavato prima con carbonato sodico, poi con acqua, fu asciugato con cloruro di calcio ed in seguito evaporato. Rimasero 286 grammi di un liquido che fu sottoposto alla distillazione frazionata impiegando un rettificatore Henniger-Le Bel. Ecco i risultati del frazionamento:

a) da 80° a 120°	passarono	gr.	56	
b) „ 120 a 175	„	„	33	

dopo questa temperatura la distillazione è proseguita alla pressione di 30 mm.; ecco le frazioni avute:

c) da 82° a 105°	passarono	gr.	27	(1)
d) „ 105 a 115	„	„	33	
e) „ 115 a 125	„	„	50	
f) „ 125 a 135	„	„	31	
g) „ 135 a 145	„	„	25	
h) residuo		„	30	
		Somma gr.	285	

Si trascurò la porzione *a*) perchè costituita nella massima parto da alcool con un po' di etere etilico dell'acido isobutilacetico; in ciascuna delle altre porzioni si determinò il cloro col metodo di Vohlard. Qui trascrivo i risultati avuti per le varie frazioni:

b) gr. 0,2490 di liquido richiesero 2,38 cc. di nitrato d'argento $N/_{10}$, pari a gr. 0,0084 di cloro.

c) gr. 0,3210 di liquido richiesero 5,56 cc. di nitrato d'argento $N/_{10}$ pari a gr. 0,0197 di cloro.

d) gr. 0,2830 di liquido richiesero 9,15 cc. di nitrato d'argento $N/_{10}$ pari a gr. 0,0325 di cloro.

e) gr. 0,2550 di liquido richiesero 12,73 cc. di nitrato d'argento $N/_{10}$ pari a gr. 0,0452 di cloro.

(1) Il liquido passa quasi tutto dopo 95°.

f) gr. 0,3450 di liquido richiesero 22,53 cc. di nitrato d' argento $N/_{10}$ pari a gr. 0,0906 di cloro.

g) gr. 0,2110 di liquido richiesero 17,20 cc. di nitrato d' argento $N/_{10}$ pari a gr. 0,0611 di cloro.

h) gr. 0,2755 di liquido richiesero 27,98 cc. di nitrato d' argento $N/_{10}$ pari a gr. 0,0993 di cloro.

Se ne deduce che:

b)	contiene	il	3,49	$^0/_0$	di cloro
c)	"	"	6,13	"	"
d)	"	"	11,48	"	"
e)	"	"	17,48	"	"
f)	"	"	26,27	"	"
g)	"	"	28,94	"	"
h)	"	"	36,05	"	"

Un etere isobutilacetico monoclorurato dovrebbe contenere 19,88 $^0/_0$ di cloro, uno biclorurato invece 33,33 $^0/_0$ di cloro. Le determinazioni di cloro, e le porzioni avute nella distillaziono frazionata fanno vedere che il prodotto principale della reazione è contenuto nella porzione *e*). Infatti ridistillando frazionatamente nel vuoto questa porzione successivamente insieme alle porzioni *d*), *f*), *g*), si arriva ad avere un liquido che contiene 19,60 $^0/_0$ di cloro e che passa tra 115^0 e 125^0 alla pressione di 30 mm. Questo liquido incoloro, di odore etereo pungente, più denso dell' acqua, corrisponde per la sua composizione ad un etere isobutilacetico monoclorurato; si tratta di vedere dove è entrato il cloro.

La reazione del cloro sull' acido isobutilacetico non è limitata solo alla produzione di un acido monoclorurato; l' analisi delle porzioni *f*) e *g*) mostra che si ha anche un prodotto biclorurato, l' analisi poi del residuo *h*) mostra che si formano pure dei prodotti ancora più clorurati. Tali prodotti che non costituiscono la parte principale della reazione non furono studiati.

Il cloro dell' etere monoclorurato è dotato di poca reazionabilità, al pari di quello dell' etere dell' acido cloroisovalerianico. Mi riuscì di determinarne la posizione sostituendolo col radicale dell' acido cianidrico e studiando l' acido bibasico che si ricava dal

prodotto cianurato. La sostituzione che avviene molto difficilmente fu fatta collo stesse norme descritte per l'etere dell'acido cloroisovalerianico nella precedente memoria. Si adoperò una delle porzioni prima distillate nella purificazione del prodotto monoclorurato; le impurità che essa può contenere derivano solo da etere isobutilacetico che non ha influenza nella reazione in discorso.

Una porzione del prodotto, prima passato nella purificazione dell'etere monoclorurato, contenente gr. 3,788 di cloro, fu scaldata per 10 ore a 150-160° in tubo chiuso insieme a gr. 7,5 di cianuro di potassio ed a 20 cc. di alcool a 95°. Aperto il tubo si tratta con acqua, indi si estrae con etere il prodotto bruno della reazione; si evapora l'etere, ed il residuo si fa bollire per 24 ore con una soluzione di acido cloridrico; rimane uno strato oleoso che si separa dalla soluzione cloridrica. Lo strato oleoso è costituito da acido isobutilacetico, lo si trascura. La soluzione cloridrica viene estratta con etere, l'etere viene evaporato ed il residuo posto nel vuoto su acido solforico. Dopo alcuni giorni cominciarono a formarsi dei cristalli, ed in seguito la massa solidificò interamente. La massa così ottenuta ha la composizione data dalla seguente analisi:

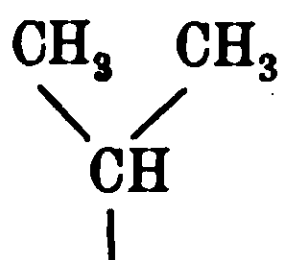
Gr. 0,2550 diedero gr. 0,4894 di CO_2, e gr. 0,1755 di H_2O quindi:

	trovato	calcolato per $C_7H_{12}O_4$
C	52,35	52,50
H	7,65	7,50

Questa composizione corrisponde a quella di un acido bibasico a 7 atomi di carbonio. Il modo di sintesi fa sospettare che si tratti dell'acido $\alpha\alpha$-dimetilglutarico asimmetrico già ottenuto da Béhal [1] e da Tiemann [2] per ossidazione dell'acido canfolenico; il punto di fusione però non si accorda nè con quello di Béhal (83°,5), nè con quello di Tiemann (85°). Il mio acido non aveva un punto netto di fusione, fondeva tra 80-82° causa qualche traccia d'impurezza. L'identificazione fu fatta mediante l'aniloacido

[1] Compt. rend. 121, pag. 213-465.
[2] Ber. deut. chem. Ges. XXVIII, 2176.

che fonde a 145°,5, d'accordo quindi col punto di fusione riportato da Auwers [1] per l'acido *αα*-dimetilglutarico asimmetrico:

L'avere trovato che, colla sostituzione del cloro col radicale dell'acido cianidrico nel prodotto dell'azione del cloro sull'acido isobutilacetico, si può avere acido *αα*-dimetilglutarico asimmetrico dimostra che nella reazione studiata il cloro è entrato nella posizione γ prediligendo quindi la sostituzione dell'idrogeno terziario. Questo fatto che si ripete per l'acido isobutirrico, isovalerianico ed isobutilacetico autorizza a concludere che, quando il cloro agisce, sotto l'influenza diretta della luce solare ed a temperatura prossima a 100°, su un acido monobasico contenente il gruppo

va sempre a sostituire l'idrogeno del CH di tale gruppo, qualunque ne sia la distanza dal carbossile.

Roma. Istituto chimico-farmaceutico della R. Università. Luglio 1898.

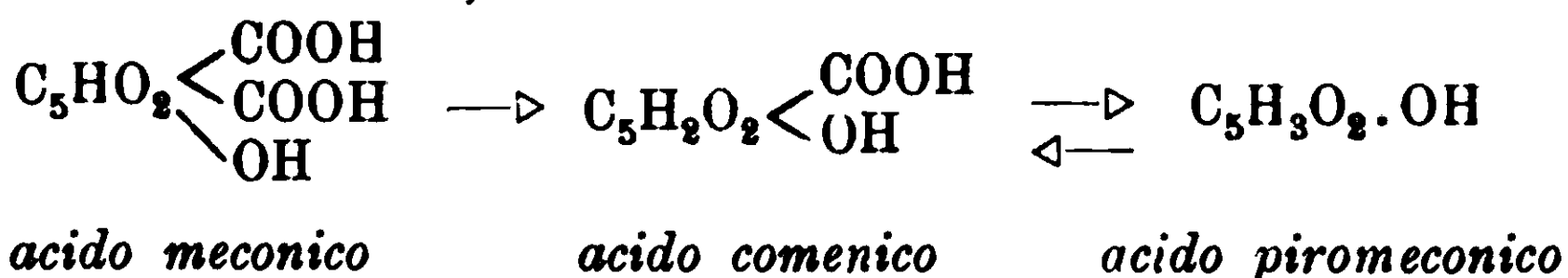
---

[1] Ann. 292 pag. 145.

Ricerche nel gruppo del pirone. V.
Azione dell'acido iodico sull'acido piromeconico;
di A. PERATONER e G. LEONARDI.

In una nota precedente (¹) vennero rilevate le varie ragioni che militano in favore sia della forma chetometilenica sia di quella ossidrilica dell'acido piromeconico o ossipirone, $C_5H_4O_3$, ed un contributo sperimentale confermava appunto l'esistenza dell'ossidrile in questo corpo che, al pari dei fenoli, per azione dell'anidride carbonica si trasformava in carboacido, l'acido comenico. Ottenendosi però quest'ultimo anche con reazioni assai blande dall'acido meconico, composto capace di fornire un etere trietilico, la costituzione dei tre acidi nominati doveva con somma probabilità essere molto simile ed espressa dalle seguenti formule:

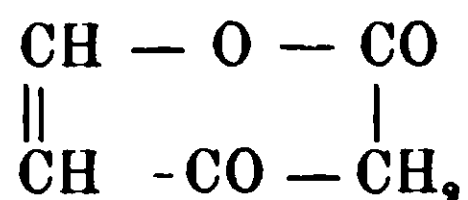
$$C_5HO_2\begin{cases}COOH\\COOH\\OH\end{cases} \longrightarrow C_5H_2O_2\begin{cases}COOH\\OH\end{cases} \rightleftarrows C_5H_3O_2.OH$$

acido meconico *acido comenico* *acido piromeconico*

Per dimostrare sempre più tali relazioni noi abbiamo proseguito in queste ricerche occupandoci principalmente della scissione dei tre acidi, fin'ora poco studiata, nella speranza di potere anche isolare qualche prodotto che ci avrebbe permesso di chiarire meglio la posizione dei gruppi sostituenti nel nucleo pironico. Riservandoci di esporre per esteso in alcune note susseguenti quei risultati che condussero alla soluzione del problema (²), comunichiamo intanto nella presente le esperienze istituite con l'acido jodico, le quali sebbene non decisive, per altro non ci sembrano prive di interesse.

Dalle esperienze che fece Angeli (³) con l'acido jodico, si può prevedere che sostanze contenenti l'aggruppamento $R.CH_2.R'$, in cui R ed R' rappresentano radicali negativi (carbossile, carbo-

(¹) Peratoner e Leone, Gazz. chim. 24, II, 75.
(²) Una comunicazione preliminare fu fatta nella Chemiker-Zeitung 1897, 21, N. 6.
(³) Gazz. chim. 23, I, 436; II, 97.

nile ecc.), vengano jodurate nel metilene da questo acido, mentre ha luogo una semplificazione della molecola. Noi quindi, tenendo presente la formula chetometilenica che da taluni [1] si dà all'acido piromeconico

```
CH — O — CO
||        |
CH  -CO — CH2
```

studiammo la reazione con l'acido jodico tanto di questo corpo, quanto degli acidi comenico e meconico, nell'idea che la presenza del metilene ci sarebbe stata rivelata dalla formazione di prodotti di scissione jodurati.

I due carboacidi, comenico e meconico, non danno risultato alcuno. A freddo sono pochissimo solubili nell'acqua, cosicchè l'azione della soluzione di acido jodico è estremamente lenta; dopo circa 24 ore comincia a depositarsi del jodo, ma ancora dopo 10 giorni l'acido solido non è sparito, nè si riesce a separare alcun prodotto nuovo. A caldo invece, in soluzione acquosa, la reazione è violenta formandosi subito anidride carbonica, jodo e resine, dalle quali neppure è possibile isolare un corpo definito.

L'acido piromeconico però fornisce sostanze diverse a seconda delle condizioni in cui si opera. A freddo si conduce la reazione nel seguente modo: In un tubo d'assaggio si versa una soluzione fredda di 1 gr. di acido jodico in 7 gr. di acqua, sopra 0,5 grammi di acido piromeconico puro, cristallizzato successivamente dal cloroformio e dal benzolo e polverizzato finamente. Il vaso immerso in acqua fredda viene agitato sovente e fortemente per agevolare lo sviluppo di anidride carbonica. Senza questa agitazione spesso non si forma prodotto. Dopo $^1/_4$-$^1/_2$ ora cominciano a depositarsi nel liquido limpido, paglino, fiocchi appena colorati la cui quantità aumenta ad ogni agitazione. Si lascia a riposo per un'altra mezz'ora circa raccogliendo per filtrazione, tostochè il colore del liquido passa al giallo carico per evitare la decomposizione della sostanza solida; questa è alquanto solubile n acqua, quindi va lavata sul filtro cautamente sino ad eliminazione dell'acido jodico e disseccata all'aria. È in quantità assai

(1) Beilstein, III edizione, vol. II, p. 626.

piccola, ammontando a gr. 0,025 circa per ogni 1/2 grammo di acido piromeconico impiegato; per cui noi operavamo simultaneamente su 10 grammi di acido diviso in 20 tubi d'assaggio. Variando le quantità dei corpi reagenti o del solvente, il rendimento è ancora più esiguo.

Per depurare il prodotto lo si cristallizza dal cloroformio o meglio si precipita mediante gli eteri di petrolio dalla soluzione cloroformica filtrata, da cui si deposita in laminette incolori madreperlacee, le quali si decompongono, senza fondere, a 108-110°.

L' aspetto della sostanza, il suo comportamento verso i solventi, la colorazione rosso intensa che dà coi sali ferrici e la determinazione di jodio, affermano che questo corpo è l' acido jodopiromeconico $C_5H_3O_3I$, preparato per la prima volta da Brown ([1]), facendo agire il bromuro o cloruro di jodio sull'acido piromeconico.

All' analisi:

Gr. 0,1065 di prodotto diedero col metodo di Carius gr. 0,0882 di joduro di argento e gr. 0,0077 di argento metallico.

Per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_5H_3O_3I$
Iodio	53,20	53,36

Ne risulta quindi che l'acido jodico a freddo jodura l'acido piromeconico, benchè in minime proporzioni, mentre contemporaneamente ne ossida una buona parte fornendo anidride carbonica. Dal liquido acquoso giallo che rimane nella preparazione dell'acido jodopiromeconico, e che contiene ancora molto acido jodico, col riposo si ottiene il pentajodoacetone, che ora descriveremo.

Pentajodoacetone.

La reazione fra acido piromeconico ed acido jodico va differentemente, quando la si faccia avvenire con soluzioni calde: essa inallora è violenta venendo l' ossipirone decomposto profondamente.

Sciogliendo all' ebollizione 1/2 grammo di acido piromeconico nella minore quantità di acqua possibile (circa 2 cc.) ed aggiun-

([1]) Annalen, 92, 321.

gendovi una soluzione anch'essa calda di $^1/_2$ grammo di acido jodico in circa 2 cc. di acqua, il liquido assume subito un colore bruno, si svolge tumultuosamente anidride carbonica, che talvolta projetta parte del liquido fuori del vaso, e se si lascia continuare così la reazione, non si raccoglie altro che jodio. Se invece, appena iniziato lo sviluppo rapido del gas, si raffredda bene con acqua a 10°, in cui si lascia immerso il tubo di assaggio, il liquido bruno s'intorbida, e fornisce, dopo il riposo di circa 12-18 ore, un deposito di cristalli corti, aghiformi, giallognoli. Questi per un contatto ancora più lungo con la soluzione di acido jodico, specie se non fredda, spariscono lentamente lasciando svolgere anidride carbonica ed eliminando jodio. Non possono raccogliersi su filtro, perchè si alterano rapidamente all'aria; conviene quindi eliminare la soluzione di acido jodico in cui sono sospesi lavandoli lungamente per decantazione con acqua ghiacciata.

Di questo stesso corpo avemmo campioni assai più belli e con rendimento migliore lasciando in riposo, a freddo, i liquidi acquosi, in seno ai quali precedentemente erasi formato l'acido jodopiromeconico. Dessi contenevano oltro a questo acido, alquanto solubile in acqua, eccesso di acido jodico, e arrivavano a circa $^1/_2$ litro per 10 grammi di acido piromeconico adoperato, essendo stati riuniti con le acque di lavaggio del jododerivato. Il colore giallo della soluzione nei giorni successivi diveniva sempre più carico, depositandosi nel contempo qualche fiocco di acido jodopiromeconico. Filtrato e lasciato a sè il liquido, dopo 8 giorni circa il fondo del pallone si trovava coperto di cristalli gialli riuniti a gruppi, costituiti da larghi aghi appiattiti, lunghi alcuni centimetri, e talvolta geminati a coda di rondine. L'odore penetrante caratteristico che rammentava quello della cloropicrina, l'instabilità ed il comportamento coi reattivi erano identici a quelli del corpo prima descritto. I cristalli, dopo molti lavaggi per decantazione, venivano conservati sotto acqua fredda. Il liquido giallo, da cui erano stati separati, dopo 24 ore assunse un color bruno e quindi depositò grande quantità di jodio.

La riduzione con acido jodidrico dimostra che la sostanza gialla cristallina è un derivato dell'acetone. Infatti aggiungendo ai cristalli, lavati e sospesi ancora in acqua, acido jodidrico D = 1,9 e distillando, passò un liquido acquoso contenente jodio, il quale

decolorato con anidride solforosa e poi reso alcalino con carbonato sodico, fornì con soluzione diluita di nitroprussiato sodico la colorazione rosso intensa, caratteristica dell'acetone.

Versando sopra altra porzione di cristalli, sempre tenuti sott'acqua, soluzione diluita di idrato potassico essi dapprima diventarono opachi, si raggrumarono e poi assunsero l'aspetto di polvere cristallina fortemente gialla, che venne identificata per jodoformio. Secondo questa reazione è da ritenersi che il prodotto jodurato contenga per lo meno 3 atomi di jodio, sotto forma di gruppo — CJ_3.

La determinazione diretta del jodio però non può farsi, data la grande alterabilità del prodotto. In un tentativo di analisi pesammo i cristalli rapidamente raccolti su filtro e spremuti fra carte fredde: durante la pesata la sostanza diveniva brunastra eliminando jodio ed il jodio rinvenuto all'analisi non arrivò a 80 %, mentre già un trijodoacetone richiede 87,38 % di jodio.

Studiando quindi meglio la reazione sopramentovata fra il nostro prodotto e l'idrato potassico, constatammo che essa forniva oltre a jodoformio, carbonato potassico, joduro potassico e aldeide formica. Tranne per questa ultima, determinammo il rapporto in peso fra tutti i prodotti ottenuti nella scissione di una quantità aliquota del derivato jodurato dell'acetone, riuscendo così a farne una analisi indiretta.

Una porzione indeterminata del composto, sospesa in acqua e lavata a freddo per decantazione (sino ad eliminazione completa dell'acido jodico) venne introdotta in un cilindro a tappo, stretto e graduato, poi aggiunta di circa 15 c.c. di soluzione di idrato sodico, preparata al momento dal sodio ed esente di carbonati; fu agitata a lungo e poscia riscaldata leggermente a bagno maria. Raffreddatosi il liquido vi si aggiunsero 8 c. c. di etere ass., i quali dopo nuova agitazione si ridussero a c. c. 7,6. Della soluzione eterea c. c. 3,5 svaporati nel vuoto in capsula di vetro tarata [1] lasciarono grammi 0,0229 di jodoformio.

Tolto poi dal cilindro quasi tutto il resto della soluzione eterea, si aggiunse al liquido acquoso una soluzione filtrata di idrato baritico, si tappò e si lasciò risiedere il precipitato; si versò tutto

[1] Vignon. Bulletin [3] 3, 597.

sopra un filtro bagnato, che fu poi lavato rapidamente, disseccato e calcinato in crogiuolo. Il residuo, trasformato in solfato di bario pesava grammi 0,0300.

Il liquido limpido separato dal carbonato baritico venne portato a 100 c. c., dei quali 50 furono impiegati per la determinazione del jodio. È quì da osservarsi che per non andare in contro a perdite di jodio, fu necessario precipitare prima il liquido alcalino con eccesso di nitrato d'argento e di acidificare solamente dopo con acido nitrico, il quale all'ebollizione prolungata disciolse tutto l'ossido urgentico e l'argento metallico depostisi. Raccogliemmo grammi 0,03045 di joduro d'argento, corrispondenti pei 100 c. c. a gr. 0,0609.

Nel rimanente del liquido alcalino non riuscimmo in modo alcuno a determinare la quantità di aldeide formica contenutavi: ci contentammo perciò di dimostrarne la presenza.

Dopo avere acidificato leggermente con acido acetico, ne saggiammo una parte con soluzione di fucsina, decolorata dall'anidride solforosa, ottenendo la nota reazione colorata. Il resto della soluzione alcalina fu acidificato con acido cloridrico per eliminare l'azione dell'idrato sodico e poi aggiunto di ammoniaca concentrata; lasciammo quindi che questo liquido (fortemente riducente sali d'argento) svaporasse spontaneamente a secchezza addizionandolo ancora varie volte di ammoniaca.

Ripreso il residuo con acqua, rimasero indisciolti pochi fiocchi bianchi, non pesabili, di essametilentetramina, che eliminammo per filtrazione. Il liquido acquoso non aveva più proprietà riducenti e nou conteneva quindi acido formico che eventualmente avrebbe potuto rimanervi come sale ammonico.

Dai superiori dati analitici si calcola:

	Trovato
Iodoformio . . . . :	gr. 0,0494
Anidride carbonica . . . . . :	„ 0,0056
Iodio . . . . :	„ 0,0329

Da cui riferendosi ai sali sodici e ad una molecola di jodoformio (p. m. = 394) si ha il rapporto:

	Trovato
$CHI_3 : Na_2CO_3 : 2NaI =$	394 : 108 : 309
mentre la teoria richiede . . .	394 : 106 : 300

Risulta dunque che il corpo da noi studiato e contenente 5 atomi di jodio è il *pentajodoacetone*, che dagli idrati alcalini viene decomposto secondo l'equazione:

$$C_3HI_5O + 4NaOH = CHI_3 + Na_2CO_3 + 2NaI + CH_2O + H_2O$$

Ciò è avvalorato anche da reazioni simili che si hanno con altri derivati alogenosostituiti dell'acetone, studiate specialmente da Cloëz [1], fra le quali offre un'analogia particolare quella del pentabromoacetone. Questo corpo per azione dell'idrato potassico diluito fornì a Cloëz: bromoformio, bromuro di potassio, carbonato e *formiato* potassico. Il fatto che noi non abbiamo riscontrato nella nostra reazione acido formico, ma solamente l'aldeide corrispondente, non costituisce, a nostro parere, una differenza significante. Poichè, in primo luogo, non risulta dalle esperienze di Cloëz se egli abbia isolato e caratterizzato il sale dell' acido formico o se siasi limitato a riconoscere le proprietà riducenti della soluzione, le quali avrebbero potuto derivare anche dalla presenza della sola aldeide. Ma pure ammettendo che il prodotto trovato da Cloëz fosse acido formico, e, che conseguentemente, l'idrato potassico avesse agito da ossidante, la reazione sarebbe facile a spiegarsi considerando che la formaldeide da alcali non troppo diluiti viene trasformata nell'acido e nell'alcool corrispondenti, comportamento comune a molte aldeidi, come si rileva dai lavori di Cannizzaro [2], Kraut [3] ed altri. La differenza fra la nostra reazione e quella di Cloëz non dovrà forse attribuirsi ad altro che alle diverse concentrazioni in cui fu impiegato l'idrato alcalino; ma non vi insistiamo non potendo precisare le condizioni in cui operò l'autore prelodato.

Nel suo lavoro sull'acido jodopiromeconico Brown [4] segnalò l'esi-

(1) Annalen 122, 119; Comptes rend. 59, 1120; Ann. de chim. et Phys. [6] 9, 172-212.

(2) Ann. 88, 129.

(3) Ann 92, 66.

(4) Loco citato.

stenza di un corpo $C_8H_4O_3I_8$, che ottenne per l'azione di un eccesso di cloruro di jodio sull'acido piromeconico e chiamò Iodomecone. Le proprietà di questo composto coincidevano tanto con quelle del jodoformio, che varii autori fra cui già nel 1866 il Kekulé (1), non esitarono a considerare le due sostanze come identiche nou attribuendo valore all'analisi del jodomecone. Ora confrontando le nostre esperienze con quelle di Brown e scorgendovi una certa analogia non possiamo che confermare il dubbio che questo sperimentatore abbia avuto altro fra le mani se non jodoformio; certamente egli non potè avere traccia del nostro pentajodoacetone date le condizioni della sua esperienza minutamente descritte.

Infatti facendo noi reagire a lungo e a freddo eccesso di acido jodico sull'acido piromeconico in soluzione non abbiamo fatto, in fondo, diversamente di Brown che impiegò soluzione acquosa di cloruro di jodio, nella quale, appunto per l'azione dell'acqua, si ammette la presenza di acido jodico (2). Senonchè noi dal liquido giallo col riposo avemmo l'acetone joduiato, tanto facilmente decomponibile dagli alcali, mentre Brown al liquido giallo da lui ottenuto aggiunse subito idrato potassico, cosicchè trovandosi fra i prodotti di decomposizione profonda de'l'acido piromeconico l'acetone o un suo derivato, doveva necessariamente formarsi il jodoformio.

Del resto abbiamo ripetuto l'esperienza di Brown non solo, ma abbiamo ancora trattato il nostro liquido giallo, di cui sopra, con idrato potassico, prima che si fosse deposta traccia di pentajodoacetone, ottenendo nei due casi risultato identico: cioè la formazione di solo jodoformio.

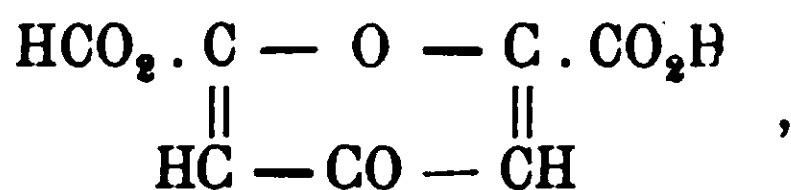
Sebbene la reazione con l'acido jodico da noi studiata si avvicini nel suo andamento a quelle descritte da Angeli, pure noi non vorremmo tirarne alcuna conseguenza riguardo alla formula di costituzione dell'acido piromeconico, dapoichè la scissione che questo corpo vi subisce è molto profonda rilevandosi dalla formazione del pentajodoacetone solamente, che nell'acido piromeconico i due atomi di carbonio attigui al carbonile si trovano in condizioni di-

(1) Kekulé, Lehrbuch d. org. Chem. 1866, v. II, 426.

(2) Dammer, unorg. Chemie; I, 575. Bornemann. Annalen 189.

verse; ed è facile costruirne più di una formula in cui ciò si verifichi.

Se poi teniamo presente che Wilde (1) ottenne il pentahromoacetone facendo agire il bromo sull'acido chelidonico :

$$\begin{array}{ccccc} HCO_2 . C & - & O & - & C . CO_2H \\ \| & & & & \| \\ HC & - & CO & - & CH \end{array} ,$$

una conclusione sulla costituzione dell'acido piromeconico resta ancora più difficile, giacchè questo acido pirondicarbonico, pur contenendo i due atomi di carbonio metinici in condizioni identiche, fornisce un prodotto bromosostituito analogo a quello jodurato da noi descritto.

Palermo. Istituto Chimico dell'Università.

Condensazioni coll'etere β-cloroisovalerianico; nota di C. MONTEMARTINI.

(Giunta il 25 agosto 1898).

In un precedente lavoro (2) ho dimostrato che per l'azione del cloro sull'acido isovalerianico, a temperatura vicina ai 100^0 ed alla luce diretta del sole, si formava un acido β cloroisovalerianico. Ero riuscito a stabilire la posizione del cloro in quest'acido solo mediante l'azione su di esso della fenilidrazina, le solite reazioni non servivano stante la piccola disposizione del cloro a reagire; lavorando coll'etere non mi fu possibile di far reagire il cianuro di potassio, e non potei decidere il prodotto di condensazione che con scarsissimo rendimento ottenevo col composto sodico dell'etere malonico. Avendo a mia disposizione una quantità maggiore dell'etere clorovalerianico arrivai a stabilire nettamente che queste due rea-

(1) Annalen 127, 117.
(2) Gazz. chim. ital., XXVII, p. II, 1897

zioni avvengono e di più il modo secondo il quale avvengono. Credo opportuno di riassumere qui i risultati delle mie ricerche che servono a convalidare la posizione assegnata al cloro nell' acido in questione.

Etere dell'acido cloroisovalerianico ed acido cianidrico.

Dopo inutili tentativi fatti col cianuro di potassio e d'argento in diverse condizioni riuscii a sostituire il gruppo CN al cloro operando nel modo seguente:

A 38 grammi di etere clorovalerianico aggiunsi 25 c. c. di alcool a 95^0, indi 15 gr. di cianuro di potassio e scaldai la miscela per 12 ore a 150^0-160^0 in tubo chiuso. Aprendo il tubo ed aggiungendo acqua si separa un olio che viene estratto con etere per aumentare il rendimento. Il residuo dell'evaporazione dell'etere è fatto bollire per 24 ore con tre volumi di acido cloridrico (1 pt. acido concentrato e 2 pt. di acqua); durante l'ebollizione resta sempre un olio che si separa dopo raffreddamento. Questo olio è costituito da etere clorovalerianico rimasto inalterato e pesa grammi 16.

Il liquido acquoso, separato-dall'olio, viene ripetutamente estratto con etere privo d'alcool; evaporando l'etere si ha un residuo che immediatamente solidifica. La sostanza così ottenuta cristaltizza in piccoli prismi dalla benzina; fonde tra 140^0-141^0; alla combustione diede:

Gr. 0,1930 di sostanza essicata nel vuoto fornirono gr. 0,3488 di CO_2 e gr. 0,1191 di H_2O, quindi:

	trovato	calcolato per $C_6H_{10}O_4$
C	49,27	49,31
H	6,84	6,85

Il modo di genesi, il punto di fusione, ed i risultati di questa analisi fanno sospettare che si tratta di acido dimetilsuccinico asimmetrico, e tale idea viene pure confermata dalle proprietà dell'aniloacido e dell'anilide da me preparati.

L'aniloacido, preparato nel solito modo con cloruro di acetile

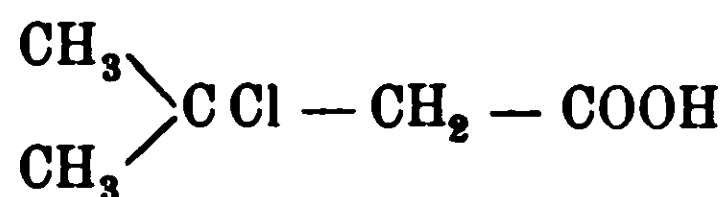
ed anilina distillata di recente, dopo cristallizzazione da alcool diluito fondeva a 189°-190°.

L'anilide fu preparata riscaldando per 15 minuti a 220° l'aniloacido sopra preparato, cristallizza bene dall'alcool diluito e fonde ad 89°. La seguente combustione dimostra che si tratta veramente di anilide di un acido $C_6H_{10}O_4$:

Gr. 0,2111 della sostanza essicata nel vuoto diedero gr. 0,5502 di CO_2 e gr. 0,1159 di H_2O, quindi:

	trovato	calcolato per $C_{12}O_2H_{13}N$
C	71,08	70,93
H	6,10	5,69

Tanto l'aniloacido che l'anilide hanno punti di fusione corrispondenti a quelli dati da Auwers ([1]) per l'acido dimetilsuccinico asimmetrico, e questo torna a confermare la formola

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ \quad \quad C\,Cl - CH_2 - COOH \\ CH_3 \diagup \end{matrix}$$

già da me assegnata al cloroacido che si ottiene dall'acido isovalerianico per l'azione del cloro nelle condizioni descritte nel citato lavoro.

Etere dell'acido cloroisovalerianico ed etere malonico.

Questa condensazione avviene operando come per le ordinarie condensazioni di tal genere, però si distingue pel piccolo rendimento non superiore al 12 per cento circa del teorico.

In un matraccio munito di refrigerante a ricadere si introdnssero gr. 187,6 di etere malonico ben secco, poi una soluzione di gr. 26,96 di sodio in 300 gr. di alcool assoluto, e finalmente, dope raffreddamento, gr. 193 di etere clorovalerianico. Si fece bollire a ricadere per 6 ore, si scacciò più che fu possibile l'alcool a bagno d'acqua, si trattò il tutto con acqua e si estrasse con etere

([1]) Ann. 292, pag. 185.

per nulla perdere dei prodotti della reazione. Il residuo dell' evaporazione dell'etere fu distillato frazionatamente nel vuoto.

Cominciarono a passare un po' di etere e di alcool, poi circa tre quarti dell'intero residuo passò mentre il termometro segnava tra 90° e 110° alla pressione di 20 mm. Erano porzioni di etere clorovalerianico e di etere malonico che non avevano preso parte alla reazione e che distillavano mescolate. Il termometro in seguito salì sino a 160° senza che passasse notevole quantità di liquido, ma dopo quest'ultima temperatura dovetti sospendere la distillazione perchè il manometro della pompa abbassandosi accennava a decomposizione del prodotto.

Decisi allora di rinunciare allo studio dell'etere e dell'acido tribasico primi prodotti della condensazione che l' elevata temperatura di ebollizione delle ultime frazioni accennava essere avvenuta, e di passare senz' altro allo studio dell'acido bibasico. Perciò saponificai il prodotto rimasto nel matraccio della distillazione frazionata con potassa alcoolica, scacciai completamente l'alcool a bagno maria mentre facevo gorgogliare nel liquido una corrente di anidride carbonica, acidificai con acido cloridrico ed estrassi ripetute volte con etere privo di alcool. Il residuo etereo fu sottoposto alla distillazione nel vuoto. Già a temperatura inferiore ai 140° si cominciò ad osservare una certa decomposizione, lo sviluppo poi di anidride carbonica divenne fortissimo tra 160°-170°; cessata la decomposizione passò un olio tra 190°-220° alla pressione di 15 mm. L'olio fu raccolto mediante acqua in una capsula di vetro [1], l'acqua scacciata il più possibile a bagno maria e la capsula posta nel vuoto su acido solforico.

Dopo alcuni giorni nella capsula si erano formati dei cristalli che separai dal liquido per mezzo di filtro a pressione; il liquido rimesso nel vuoto su acido solforico non accennò a deporre cristalli neppure dopo venti giorni. Tanto i cristalli separati che il liquido avevano la composizione di un acido bibasico della formola greggia $C_7H_{12}O_4$ quale appunto deve formarsi per la condensazione del residuo dell'acido malonico coll'acido clorovalerianico. Infatti ecco i risultati delle combustioni fatte sui due composti.

[1] Quest'operazione si fa per distruggere le anidridi che per caso si fossero formate per la distillazione.

Gr. 0,2113 dei cristalli tenuti nel vuoto su acido solforico fino a perdita di peso diedero gr. 0,4059 di CO_2 e gr. 0,1443 di H_2O, quindi:

	trovato	calcolato per $C_7H_{12}O_4$
C	52,39	52,50
H	7,59	7,50

Gr. 0, 3000 del liquido tenuto nel vuoto su acido solforico fino a perdita di peso diedero gr. 0,5759 di CO_2 e gr. 0,2068 di H_2O, quindi:

	trovato	calcolato per $C_7H_{12}O_4$
C	52,37	52,50
H	7,66	7,50

È da notare che se la miscela di etere malonico e di etere clorovalerianico, che distillò inalterata dalla precedente condensazione, si libera bene dall'acqua, vi si aggiunge alcoolato sodico e si ripetono le operazioni sopra descritte, si può ottenere una nuova porzione del prodotto di condensazione. L'acido bibasico che si ricavò in tal modo, messo nel vuoto su acido solforico non accennò a cristallizzare neppure dopo venticinque giorni. La seguente combustione mostra che si tratta pure di un acido bibasico rispondente alla formola greggia $C_7H_{12}O_4$:

Gr. 0,2800 della sostanza, che più non perdova di peso nel vuoto su acido solforico, diedero gr. 0,5412 di CO_2 e gr. 0,1879 di H_2O; dunque:

	trovato	calcolato per $C_7H_{12}O_4$
C	52,72	52,50
H	7,47	7,50

Per le cose esposte si può sospettare che la condensazione dell'etere clorovalerianico coll'etere malonico non si faccia in modo unico perchè il prodotto di condensazione pare dia origine a due acidi bibasici diversi, dei quali uno cristallizza, l'altro rimane li-

quido. Quest' ultimo però con eguale probabilità potrebbe essere tanto un acido diverso da quello che cristallizza, quanto una miscela del primo acido con un altro, la miscela essendo fatta in proporzioni tali da rimanere liquida nelle condizioni tenute nelle mie esperienze, e finalmente potrebbe pure essere lo stesso acido cristallizzato inquinato da impurità che non gli permettono di solidificare. Prima di decidere tale questione ho cercato di determinare la costitusione dell'acido che cristallizza.

La combustione sopra riportata dimostra che esso è un acido in $C_7H_{12}O_4$, cristallizzato varie volte dalla benzina bollente fonde a 100°. Tale punto di fusione insieme alla genesi dell'acido accennano all'acido ββ-dimetilglutarico (1), fatto che vien confermato dalle proprietà dell'aniloacido e dell'anilide.

L'aniloacido preparato dall'acido coll'anidride acetica e l'anilina fu cristallizzato secondo Perkin (2) dall'alcool diluito; fonde, riscaldato lentamente, tra 127°-131°; la seguente combustione ne stabilisce la composizione:

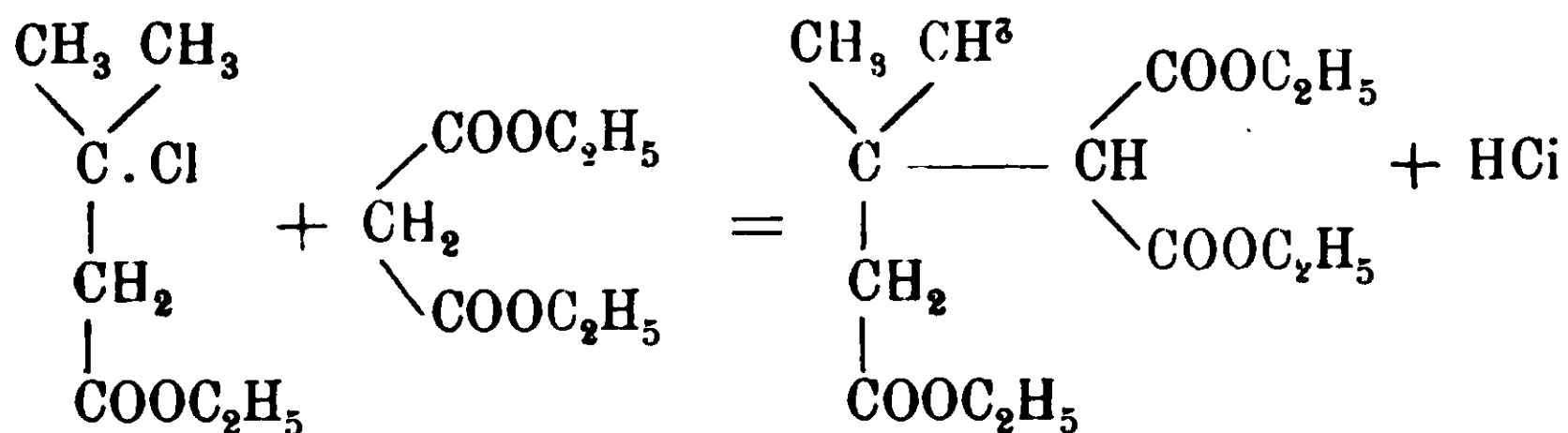
Gr. 0,2002 dell'aniloacido diedero gr. 0,4877 di CO_2 e gr. 0,1306 di H_2O;
Gr. 0,1685 dell'aniloacido diedero gr. 0,0101 di N, quindi:

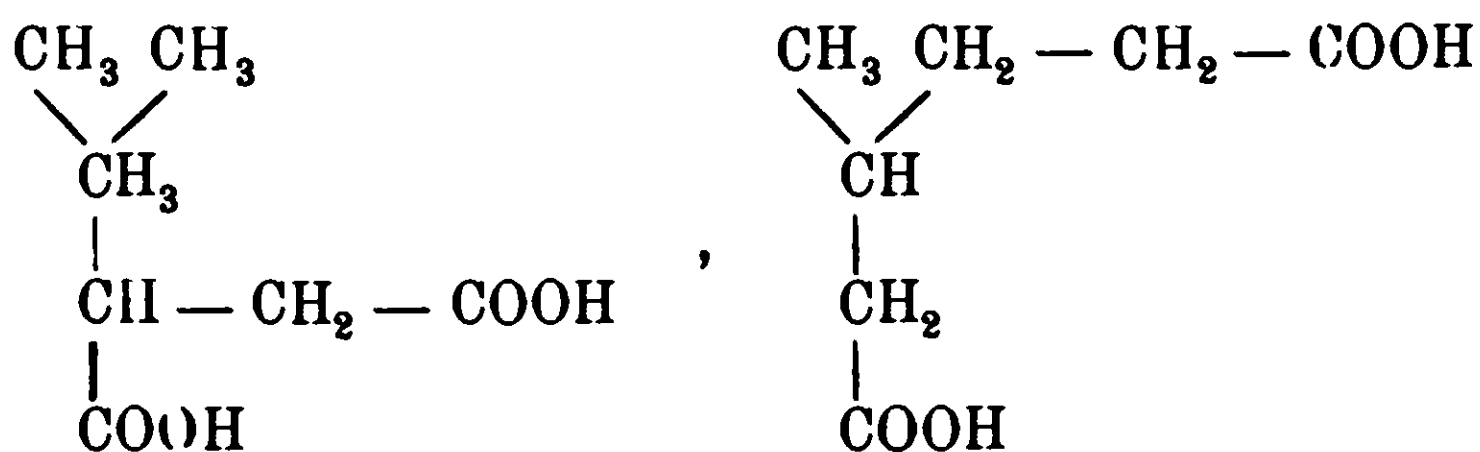
	trovato	calcolato per $C_{13}H_{17}O_3N$
C	66,44	66,38
H	7,25	7,23
N	5,99	5,95

L'anilide avuta riscaldando a 230° per venti minutl l'aniloacido fonde secondo Perkin (3) a 156°-157°.

Dunque essendosi accertato che l'acido che cristallizza è acido ββ-dimetilglutarico resta provato che la reazione tra l'etere clorovalerianico e l'etere malonico è avvenuta, almeno parzialmente, nel senso dell'equazione:

(1) Perkin, Iourn. of. ch. sc. 1896, pag. 1474.
(2) Id. id. pag. 1476.
(3) Id. id. pag. 1476.

$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad\diagdown\ \diagup \\ \quad C.Cl \\ \quad | \\ \quad CH_2 \\ \quad | \\ \quad COOC_2H_5 \end{array} + CH_2\begin{array}{l}\diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5\end{array} = \begin{array}{l} CH_3\ CH^3 \\ \quad\diagdown\ \diagup \\ \quad C - CH\begin{array}{l}\diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5\end{array} \\ \quad | \\ \quad CH_2 \\ \quad | \\ \quad COOC_2H_5 \end{array} + HCi$$

Rimane ora da decidere la questione dell'acido liquido per vedere se la reazione è andata in qualche altro senso. Se l'acido liquido fosse una miscela non potrebbe essere altra che una miscela di acido ββ-dimetilglutarico cogli altri due

$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad\diagdown\ \diagup \\ \quad CH_3 \\ \quad | \\ \quad CH - CH_2 - COOH \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array} , \qquad \begin{array}{l} CH_3\ CH_2 - CH_2 - COOH \\ \quad\diagdown\ \diagup \\ \quad CH \\ \quad | \\ \quad CH_2 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array}$$

cioè coll'acido isopropilsuccinico o coll'acido β-metiladipico, non potendo la reazione studiata dare origine ad altri acidi bibasici. La diversa facilità colla quale i tre acidi in questione danno anidridi suggerisce un mezzo di separazione.

Trattando l'acido liquido con una quantità di anidride acetica appena sufficiente a reagire colla metà di esso, aggiungendo poi la quantità teorica di anilina, separai un aniloacido e la parte di acido che non si era anidrificata. L'aniloacido era quello dell'acido ββ-dimetilglutarico, l'acido non cristallizzò nel vuoto su acido solforico.

Ripetendo l'identico trattamento con questa porzione di acido liquido, separai di nuovo dell'aniloacido dell'acido ββ-dimetilglutarico ed ebbi da capo un acido liquido che non accennò a solidificarsi anche dopo essere stata per due mesi nel vuoto su acido solforico.

La combustione di quest'acido liquido rivelò che ancora si trattava di un acido in $C_7H_{12}O_4$:

Gr. 0,2225 di acido che non perdeva più di peso nel vuoto diediedero gr. 0,4303 di CO_2 e gr. 0,1496 di H_2O, dunque:

	trovato	calcolato per $C_7H_{12}O_4$
C	52,75	52,50
H	7,42	7,50

La piccola quantità non mi permise di vedere se in esso oltre l'acido ββ-dimetilglutarico vi fosse uno degli altri due o per meglio dire l'acido β-metiladipico, rimanendo la presenza di un acido succinico esclusa per la combustione fatta, perchè essa fu eseguita su un prodotto direttamente distillato.

Dal comportamento descritto di quest'acido liquido mi pare però di poter dedurre che — la reazione studiata sia avvenuta quasi esclusivamente nel senso della scritta equazione, un altro prodotto essendosi potuto generare solo in piccolissime proporzioni.

Roma. Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università. Luglio 1898.

Acetanilide ed ipocloriti;

nota del Dott. NICOLA CASTORO.

(Giunta il 21 settembre 1898).

G. Bender [1] in una breve nota pubblicata molti anni fa dice che per azione di una soluzione di cloruro di calce su di una soluzione acida, per acido acetico, di acetanilide ha ottenuto un composto clorurato fondente a 91° e che deriva dall'acetanilide per sostituzione dell'idrogeno imidico col cloro. Questo composto sviluppava con acido cloridrico, violentemente cloro, e scaldato ad elevata temperatura si trasformava nell'isomero acetilderivato della paracloroanilina. Volendo preparare il composto del Bender, allo scopo di alcune condensazioni organiche, mi accorsi che i risultati che si ottenevano dalla sopracitata reazione erano assolutamente differenti, da quelli del Bender, malgrado che cercassi di cambiare in vario modo le condizioni dell'esperienza. Il risultato costante a

(1) Berichte 1886, XIX, 2272.

cui sono arrivato è il seguente. Per azione degli ipocloriti alcalini o del cloruro di calce su di una soluzione satura a freddo di acetanilide ed acidificata con acido acetico, si ottengono due corpi, uno solido, cristallino, bianco, che si separa presto e viene a galleggiare sulla soluzione, l'altro oleoso che si separa a poco a poco sul fondo del recipiente. Variando le quantità di acetanilide, di ipoclorito e di acido acetico, si varia solamente la quantità relativa dei due prodotti, che però si ottengono constantemente.

Le condizioni seguite per preparare questi due prodotti in discreta quantità ed allo stato di purezza, sono descritte nelle linee seguenti:

Ad un litro di soluzione acquosa e satura a freddo di acetanilide vennero aggiunti 60 c. c. di acido della densità 1,060 e 340 c. c. di ipoclorito potassico, preparato con soluzione di idrato potassico al dieci per cento. L' aggiunta dell' ipoclorito non venne fatta in una sol volta, ma a poco a poco ed avendo cura che la temperatura non si elevasse di troppo. Raffreddando quindi ed agitando continuamente si separa a poco a poco una sostanza cristallina, aghiforme, leggerissima, che si raduna nella parte superiore del liquido, man mano che si forma. Passata una mezz'ora si raccoglie sul filtro la sostanza separatasi, e si abbandona a se il filtrato, che appare tutto opalescente, per il prodotto oleoso, minutamente sparso, che contiene.

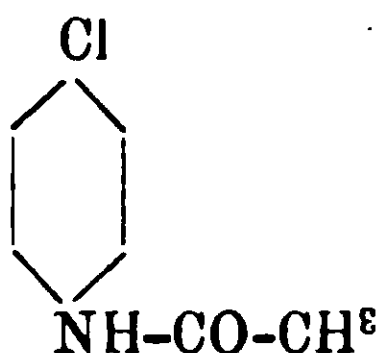
È d' uopo operare in queste condizioni, perchè si ha così il miglior rendimento, e le due sostanze si possono ottenere bianche e discretamente pure. Al contrario, se si acidifica troppo non si ha precipitato alcuno, nè formazione di olio, e solo si colora la soluzione in giallognolo. Eccedendo invece in ipoclorito si ha un precipitato di color giallo rossastro, impuro e poco abbondante, ed una limitata formazione di olio.

Il prodotto cristallino separatosi, si purifica bene sciogliendolo in acido acetico e precipitandolo da esso con acqua; il precipitato ottenuto si ricristallizza dall' acido acetico. Se polverizzandolo si sentisse l'odore del solvente, è bene essiccarlo nella stufa ad aria a 120°, o meglio ricristallizzarlo dall'alcool. Si ha in questo modo purissimo e pronto per l'analisi. Esso si presenta in begli aghi fondenti a 173 175°, è molto solubile nell'acido acetico e nel sol-

forico; nell'etere e nell'alcool, pochissimo nella ligroina e nel benzolo, insolubile nell'acqua.

Il punto di fusione, la determinazione quantitativa dell'azoto ed i prodotti di scomposizione, ci dicono che noi abbiamo a che fare con la para-cloroacetanilide. Infatti:

Gr. 0,1982 di sostanza, seccata nella stufa a 100°, bruciati con CaO, diedero alla pressione di 761 mm. ed alla temperatura di 25° c. c. di azoto 14,7 corrispondenti a gr. 0,0163.

	Calcolato per	Trovato
N %	8,23	8,24

Trattando la sostanza con acido solforico concentrato ad incipiente ebollizione, assume gli elementi dell' acqua e si scinde in acido acetico e paracloroanilina. Il primo venne identificato allo stato di etere acetico per l'aggiunta di alcool ordinario; la seconda colla determinazione del suo punto di fusione.

Il liquido opalescente, filtrato dall' acetoparacloroanilina abbandonato a se, in capo a un paio di giorni diventa limpidissimo, perchè tutto l' olio che era in esso finamente sparso, si viene a radunare in fondo al recipiente. Si decanta la maggior parte del liquido ed il residuo si estrae con etere, la soluzione eterea si lava con un po' d'acqua per esportare l'acido acetico, si secca, si concentra convenientemente e si lascia evaporare all'aria. Dopo l'evaporazione del solvente rimane un prodotto oleoso che a poco a poco cristallizza in grandi ottaedri, colorati da piccole quantità di sostanze rossastre, che si eliminano in gran parte, lavando i cristalli con la più piccola quantità d'alcool occorrente. I cristalli ottaedrici avuti, furono polverizzati e disciolti in acido da cui furono precipitati per aggiunta d' acqua. Il composto così ottenuto viene ricristallizzato dall'alcool o dall'acido acetico e si ottiene finalmente purissimo e pronto per l' analisi. I cristalli fondono a 143–144°,

sono molto solubili nell'acido acetico, nell'etere e neil' alcool, pochissimo invece nella ligroina e nel benzene, insolubili completamente nell'acqua.

I risultati analitici ottenuti colla sostanza così preparata e seccata a 100° sono i seguenti:

I. Gr. 0,2658 di sostanza diedero gr. 0,4556 di CO^2 e 0,0937 di H^2O, corrispondenti a gr. 0,1244 di C ed a gr. 0,01041 di H.

II. Gr. 0,2190 diedero a 25° e 756 mm. c. c. 13,7 di azoto corrispondonti a gr. 0,015179.

HI. Gr. 0,2178 diedero gr. 0,3750 di CO^2 e gr. 0,07510 di H^2O, corrispondenti a gr. 0,1024 di C e gr. 0,00834 di H.

IV. Gr. 0,1735 diedero a 25° ed a 756 mm. c. c. 10,8 di azoto corrispondenti a gr. 0,01196.

V. Gr. 0,2107 di sostanza bruciati con calce diedero gr. 0,3007 di AgCl, corrispondenti a gr. 0,0739 di cloro.

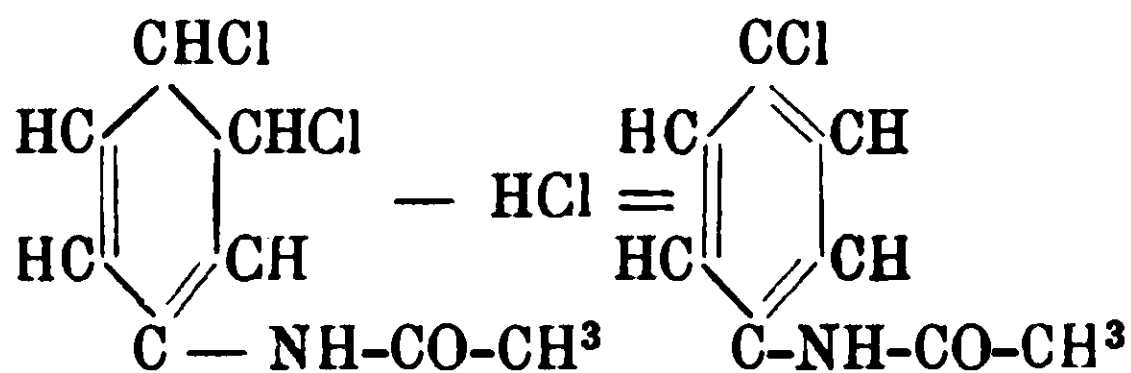
Ossia in 100 parti:

	Trovato	
	I.	II.
C %	46,84	47,00
H %	3,92	3,87
N %	6,92	6,80
Cl %		34,80

Dai risultati analitici ottenuti, si calcolerebbe che nella molecola è contenuto lo stesso numero di atomi di carbonio e idrogeno, quindi la sostanza dovrebbe avere la formola $C^8H^8NOCl^2$. Però questa formula evidentemente non è possibile, e si deve decidere tra $C^8H^7NOCl^2$ e $C^8H^9NOCl^2$ per le quali si calcolano le percentuali seguenti:

	Calcolato per $C^8H^7NOCl^2$	Calcolato per $C^8H^9NOCl^2$
C %	47,07	46,60
H %	3,46	4,40
N %	6,88	6,81
C %	34,91	34,41

La formula $C^8H^9NOCi^2$ corrisponderebbe ad un prodotto di addizione, di una molecola di cloro ad una molecola di acetanalide, che per eliminazione di acido cloridrico potrebbe dare l' acetilcloroanilina :

```
      CHCl                         CCl
HC/  \CHCl                  HC/  \\CH
  ||   |        — HCl =       ||   |
HC\\ //CH                   HC\\ //CH
      C — NH-CO-CH3               C-NH-CO-CH3
```

La formola $C^8H^7NOCl^2$ sarebbe quella dell' acetilderivato della 1,4 dicloroanilina.

La decomposizione idrolitica per mezzo dell' acido solforico esclude però la prima ipotesi e dimostra che il composto analizzato non era altro che l'acetilderivato dal 1,4 dicloroanilina.

Difatti con acido solforico concentrato ad incipiente ebollizione si scompone e dà luogo alla formazione di un acido e di una base. L'acido è l'acetico che si riconosce benissimo all' odore dell' etere che si forma allorchè vi si aggiunge alcool, e la base è la dicloroanilina, come mostra il punto di fusione che è da 59 e 62°. Infatti la dicloroanilina dà un derivato acetilico fondente a 144°.

Per azione quindi degli ipocloriti sulla acetanilide sciolta nell'acido acetico diluito, si formano gli acetilderivati della cloroanilinà e della (1,4) dicloroanilina. È possibile che il prodotto oleoso ohe si separa dalla reazione non sia la dicloroacetanilide, ma qualche prodotto intermedio. La sua analisi, senza una previa purificazione, non mi parve utile tentarla, ma forse avendo l' opportunità ritornerò sull'argomento.

Il prodotto però descritto da Bender non fu mai ottenuto, e non so spiegare da che cosa dipenda la differenza dei risultati.

Sul peso molecolare di alcuni sali inorganici;

nota del dott. NICOLA CASTORO

(Giunta il 21 settembre 1898).

Fino a poco tempo fa la determinazione dei pesi molecolari dei composti chimici, si fondava quasi esclusivamente sulla densità di vapore; è solamente da poco che si aggiunsero gli eleganti metodi basati sulla feconda teoria delle soluzioni di Vant' Hoff. Tra i composti chimici, quelli inorganici, ed in ispecial modo i sali metallici, opposero sempre delle difficoltà alla determinazione del loro peso molecolare, sia perchè sono poco atti a trasformarsi in vapore, sia perchè le soluzioni fatte nel loro solvente caratteristico, l'acqua, mostravano delle anomalie nel comportamento. È ben vero che queste anomalie si possono per mezzo dell' ipotesi d' Arrhenius spiegare qualitativamente e calcolare quantitativamente, ma nella mente di alcuni, troppo guardinghi e paurosi nell' accettare le moderne teorie chimiche, la questione della grandezza molecolare che i sali hanno in soluzione è ancora indefinita. E perciò molti chimici partigiani della cosidetta valenza costante degli elementi, ammettono legami tra metalli e metalli come nelle formule:

$$\begin{array}{l} Sn\,Cl^2 \\ \| \\ Sn\,Cl^2 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} Al\,Cl^3 \\ | \\ Al\,Cl^3 \end{array}$$

senza che nessun fatto confermi tali ipotetici collegamenti, anzi contro le conclusioni che si deducono da comportamento crioscopico, ebullioscopico ed elettrolitico delle soluzioni acquose di questi sali.

Sono perciò da considerarsi come molto opportune tutte le determinazioni di peso molecolare di sali inorganici fatti in solventi differenti dall' acqua. E il numero di questi solventi non è pertanto così limitato come si crede generalmente. Gli alcool, specialmente il metilico, l' acetone, la glicerina, il joduro di metilene, possono sciogliere molti sali inorganici, come risulta dalle ricerche di

Lobry de Bruyn (¹), di Laszczinsky (²), di Schönrock (³), di Biltz (⁴), di Arclowsky (⁵) ed altri. Ultimamente il Werner (⁶) ha comunicato numerose determinazioni del peso molecolare di molti sali inorganici fatte col metodo ebullioscopico, ed adoperando come solventi i solfuri di metile e di etile, la piridina, la piperidina ed il benzonitrile. I risultati di queste determinazioni sono molto interessanti, perchè dimostrano che generalmente i sali metallici in soluzione hanno un peso molecolare corrispondente alla molecola semplice, e fra l'altri anche composti, che come il cloruro ed il bromuro ramoso, sarebbe stata un'eresia scrivere: CuCl e CuBr.

Del resto anche il trovare, in determinate condizioni, per un sale metallico un peso molecolare doppio, non dimostra che esistano legami tra metallo e metallo. Il peso della molecola, se determinato colla densità di vapore può dipendere dalla temperatura, come risulta per il cloruro di alluminio; e, se determinato con il metodo crioscopico ed ebullioscopico, dal potere dissociante del solvente. Le determinazioni riferite più sotto dimostrano ciò in modo assai netto, ma più ancora lo dimostra il comportamento degli acidi organici nel benzolo, secondo le belle ricerche del Prof. E. Paternò.

Il Dott. Miolati aveva osservato che l'uretano NH^2--$COOC^2H^5$, era capace di sciogliere alla temperatura di fusione o poco sopra, numerosi sali inorganici, come ad esempio il cloruro e joduro mercurico, il cloruro e joduro di cadmio, i cloruri di zinco, di rame, di cobalto, di manganese, di ferro ecc.; e mi consigliò perciò di studiare il comportamento crioscopico delle soluzioni di questi sali anidri nell'uretano.

Malauguratamente alla temperatura di congelamento dell'uretano, molti di questi sali si separano assieme al solvente, di modo che la determinazione del peso molecolare non era senz'altro possibile. Le soluzioni di cloruro ferroso anidro si mostrarono poi così ossidabili che non fu possibile fare determinazioni sicure. Il clo-

(¹) Zeitschr. für Chemie, X, 782.
(²) Berichte, XXVII, 2285.
(³) Zeitschr. für Chemie, XI, 758.
(⁴) Idem, XIX, 885.
(⁵) Zeitchr. f. anorg. Chem. VI, 260.
(⁶) Idem. XV, I.

ruro ferrico invece è così igroscopico che mi fu impossibile pesarlo e scioglierlo nell' uretano senza che assorbisse notevoli quantità di umidità in modo da alterarne i valori.

Gli abbassamenti del punto di congelazione dell'uretano prodotti dalle sostanze esaminate furono osservati facendo uso dell' apparecchio ordinario di Beckmann. Siccome la temperatura di fusione dell' uretano è alquanto elevata (49° circa), fu fatto uso di un bagno che era mantenuto a pochi gradi sotto a questa temperatura. Si dovette anche tener conto della sovrafusione, ma agli inconvenienti che questa presenta si potè ovviare con una forte agitazione della soluzione, che dovea cristallizzare, e col mantenere, per tutte le determinazioni, scrupolosamente le medesime condizioni.

Pe il calcolo dei risultati, feci uso dell' abbassamento molecolare trovato da J. T. Eyckmann ([1]) uguale a 49,6.

Le determinazioni eseguite sono riassunte nelle tabelline seguenti, che si comprendono senz' altro:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Uretano adoperato	Sale disciolto in grammi	Sale disciolto in 100 parti della soluzione	Δ Abbassamento osservato	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato	Osservazioni
			Cloruro Mercurico			
Gr. 40,963	0,2727	0, 66 %	0, 123	268, 5		Soluzioni incolore e limpide
» » »	0,8935	2, 18 »	0, 398	271, 8	$HgCl^2 = 271,3$	
» » »	1,6102	3, 78 »	0, 716	272, 3		
			Nitrato d' Argento			
Gr. 33,747	0,1264	0, 37 %	0, 085	173, 6	$AgNO^3 = 170$	Soluzione incolora col tempo leggermente opalescente

([1]) Zeitschr. für phis. Chem. IV, 515.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Uretano adoperato	Sale disciolto in grammi	Sale disciolto in 100 parti della soluzione	Δ Abbassamento osservato	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato	Osservazioni
			Cloruro cobaltoso			
Gr. 35,484	0,1724	0,48 %	0, 094	256, 4	$CoCl^2 = 130$	Soluzioni azzurre ed incolore
» » »	0,3232	0,90 »	0, 178	253, 8		
» 37,59	0,1373	0,36 »	0, 071	261, 3	$Co_2Cl_4 = 260$	
			Cloruro ramico			
Gr. 34,76	0,1691	0,48 %	0, 089	271, 1	$CuCl^2 = 134,3$	Soluzioni di colore giallo-brune, col tempo leggermente verdognole ed opalescenti
» 35,62	0,1844	0,51 »	0, 093	276, 1		
» » »	0,2802	0,77 »	0, 148	263, 7	$Cu_2Cl_4 = 268,6$	
			Cloruro di cadmio			
Gr. 32,23	0,1428	0,44 %	0, 120	183, 1	$CdCl^2 = 182,7$	La soluz. si fece subito torbida
			Cloruro di zinco			
Gr. 34,52	0,2449	0,70 %	0, 233	138, 7	$ZnCl^2 = 136,3$	Col tempo leggermente opalescente
			Cloruro stannoso			
Gr. 33,00	0,4575	1,36 %	0, 370	185, 8	$SnCl^2 = 189$	Soluzioni limpide ed incolore
» » »	0,8333	2,46 »	0, 692	181, 5		
» » »	1,2606	3,95 »	1, 033	183, 4		
» » »	1,7034	4,90 »	1, 400	182, 9		

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Uretano adoperato	Sale disciolto in grammi	Sale disciolto in 100 parti della soluzione	Δ Abbassamento osservato	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato	Osservazioni
			Cloruro manganoso			
Gr. 33,63	0,2440	0,72 %	0,274	131,3		
» » »	0,4777	1,40 »	0,512	137,6		Soluzioni
» » »	0,6727	1,96 »	0,706	140,5	$MnCl^2$ = 126	limpide
» » »	1,0723	3,09 »	1,120	141,2		

Delle sostanze sperimentate il cloruro mercurico, il cloruro di cadmio, di zinco, quello stannoso ed il nitrato di argento, hanno, sciolti nell' uretano, peso molecolare semplice. Ciò concorda colle esperienze di Werner che studiò le medesime sostanze con il metodo ebullioscopico. Il cloruro manganoso, mostra anche in soluzioni diluite la tendenza a polimerizzarsi. I pesi molecolari osservati, sono superiori a quello calcolato per $MnCl^2$, ed hanno la tendenza ad aumentare proporzionalmente alla concentrazione.

I cloruri di cobalto e di rame mostrano d'avere in soluzione d'uretano un peso molecolare corrispondente alle formule Co^2Cl^4 e Cu^2Cl^4.

Il Werner trovò, col metodo ebullioscopico, per il cloruro di cobalto in soluzione di piperidina un valore alquanto più elevato di quello corrispondente alla formula $CoCl^2$ e cioè 145 invece di 129, vale a dire circa il 12 % in più Nelle soluzioni di piridina invece trovò valori perfettamente concordanti colla formula semplice (126,8 invece di 129).

Per il cloruro ramico trovò in piridina valori corrispondenti al peso molecolare semplice. Bisogna dire quindi che alla temperatura di ebollizione dei solventi esperimentati dal Werner i complessi molecolari sono completamente disgregati, mentre non è così alla temperatura più bassa, di congelamento dell' uretano. Vedendo che la solubilità dei sali metallici era alquanto limitata nell' uretano, il Dott. Miolati mi propose di tentare come solvente

crioscopico l' acetamide e l' acetanilide. Queste sostanze sciolgono alla temperatura di fusione rilevanti quantità di sali minerali; ma esperienze fatte coll' acetamide, mi mostrarono non essere possibile con questa sostanza ottenere punti di congelazione costanti. Dipende ciò da una leggera, ma continua decomposizione dell' acetamide per le ripetute fusioni. Infatti, dopo suddette ripetute fusioni, potei constatare un non leggiero odore di ammoniaca, ciò che spiegherebbe l' incostanza del punto di congelamento.

Con l' acetanilide, non feci ancora esperienze, che forse tenterò in seguito, senza volermi con ciò riserbare esclusivamente questo campo di ricerche.

Sui fenomeni di equilibrio fisico nelle miscele di sostanze isomorfe;

nota di GIUSEPPE BRUNI.

(Giunta il 23 settembre 1898).

Nonostante i molti studî teorici, e le molte ricerche sperimentali eseguite negli ultimi anni intorno alle soluzioni solide, vi sono ancora in questo campo alcuni punti, intorno ai quali rimane una certa oscurità. Merita fra essi uno speciale interesse il caso in cui due sostanze, essendo perfettamente isomorfe o quasi, posseggono la capacità di sciogliersi reciprocamente allo stato solido in tutte le proporzioni.

Le cognizioni intorno ai fenomeni che avvengono nel congelamento delle miscele di tali sostanze ci provengono principalmente da una serie di lavori di F. W. Küster ([1]). Le conclusioni di tali lavori riguardano specialmente due ordini di fatti: l'andamento del punto di congelamento in funzione della composizione della miscela liquida; ed il rapporto secondo il quale i componenti si distribuiscono fra

([1]) Zeitschr. f. Phys. Chemie, V, 601 (1890); VIII, 584 (1891); XII, 508 (1893); XVI, 525 (1895); XVII, 357 (1895).

le due fasi liquida e solida. Riguardo al primo punto Küster enunciò la regola che — se si rappresenta in un sistema di assi coordinati sulle ascisse le concentrazioni e sulle ordinate la temperatura — *la curva dei punti di congelamento coincide colla retta che unisce i punti di congelamento dei due componenti.* Quanto al cofficiente di distribuzione dei componenti fra le due fasi, Küster emise il principio che per sostanze perfettamente isomorfe, la miscela isomorfa che si separa debba avere la stessa composizione della liquida. Anzi da questo comportamento (il quale non sarebbe in accordo colla teoria di van't Hoff), egli credette di dover concludere che le miscele isomorfe non fossero soluzioni solide ([1]). Küster abbandonò però più tardi tale concetto ([2]).

A queste conclusioni le quali vennero accolte dai più autorevoli scrittori di chimica fisica nei loro trattati ([3]) si possono a parer mio rivolgere diverse e non lievi obbiezioni. Io ho perciò stimato non inutile il portare un nuovo contributo, sia di considerazioni teoriche, che di nuove esperienze allo studio di questo importante problema.

I. *La curva di congelamento.*

Alla regola enunciata da Küster fu subito mossa da Garelli una seria obiezione ([4]). Questo autore osservò che tale regola può trovarsi in contraddizione con la teoria generale di van't Hoff sulle soluzioni solide. Infatti se si immaginano due sostanze isomorfe con punti di congelamento assai diversi, potrebbe accadere che, sciogliendo quello che congela a temperatura più bassa nell'altra, se la miscela seguisse la regola di Küster, si avesse una depressione molecolare più forte di quella che sarebbe normale pel corpo a temperatura di congelamento più elevata che qui funziona da solvente. Questo fatto non potrebbe in alcun modo accordarsi colla teoria di van't Hoff. Perciò Garelli sperimentò su soluzioni di fenantrene in antracene ed in carbazolo coi quali è isomorfo, e di

([1]) Zeitschr. f. Phys. Chemie, XIII, 446, nota (1894).

([2]) Zeitschr. f. Phys. Chemie, XVII, 357 (1895).

([3]) Ostwald, Allgemeine Chemie; 2 aufl, 1891, I Band, pag. 1028; Nernst, Theoretische Chemie, 1898, pag. 111; Van't Hoff, Vorlesungen ü. theor. a. Phys. Chemie, 1 Heft, 1898, pag. 50.

([4]) Gazz. chim. ital., 1894, II, 268.

cui fonde più basso di oltre 100 gradi. Se queste miscele seguissero esattamente la regola di Küster, si avrebbero delle depressioni maggiori di quelle normali, per l'antracene ed il carbazolo assunti come solventi. Invece delle esperienze risultò che si hanno depressioni sempre assai inferiori a quelle calcolate colla regola di Küster, ed alquanto inferiori altresì a quelle normali. Del resto, prescindendo anche da questi casi-limiti, possiamo osservare nel comportamento di tutte le miscele isomorfe un andamento generale.

Quando la differenza fra le temperature di congelamento dei due componenti è abbastanza grande, la curva di congelamento si trova tutta al disopra della retta, colla quale dovrebbe coincidere secondo la regola di Küster; e se ne allontana tanto più quanto è maggiore tale differenza; col diminuire di questa la curva tende a coincidere colla retta; e quando la differenza è piccola la curva si trova tutta al disotto della retta allontanandosene tanto più, quanto più si accostano le due temperature estreme. Ciò risulta evidente dalla seguente tabella in cui sono raccolti i risultati delle determinazioni di Küster e di Garelli:

Componenti della miscela	Differenze fra le temperature di congelam.	Andamento della curva di congelamento
Carbazolo e fenantrene	140°,0	Molto al disopra della retta.
Antracene e fenantrene	117,0	
Naftalina e diidronaftalina	56,09	Alquanto al disopra della retta.
Aldeide monobromocinnamica e aldeide monoclorocinnamica.	38,31	
Naftalina e β.naftolo	39,73	Alquanto al disotto della retta.
Carbazolo ed antracene	23,0	
Tricloroacetamide e tribromoacetamide.	19,36	
Pentacloromonobromo.α-keto.γ.R. pentene ed esacloro.α.keto.γ.R. pentene.	10,21	
Bromonitrobenzolo e cloronitrobenzolo.	8,90	
Diacetilmonobromo idrochinone e diacetilmonocloroidrochinone.	1,84	Molto al disotto della retta.

Specialmente degna di nota si presenta qui la miscela di naftalina e β-naftolo. Essa infatti verifica quasi perfettamente la regola di Küster, e la differenza fra le temperature di congelamento dei due componenti è abbastanza notevole. Era quindi interessante l'esaminare il comportamento delle soluzioni diluite di naftalina in β-naftolo [1] per vedere se anche a queste basse concentrazioni si verificasse la regola di Küster, ed il rapporto in cui queste depressioni stanno con quelle causate nel β-naftolo da sostanze con esso non isomorfe. Era perciò necessario determinare la depressione molecolare del β-naftolo usato come solvente. Io ho fatto questo sciogliendo in esso diverse sostanze di varia funzione chimica ed il cui comportamento fosse presumibilmente normale. Come tali usai il difenile, l'acetanilide, la benzammide, l'acido benzoico, e l'acido salicilico.

Difenile . $C_{12}H_{10} = 154$

Concentrazione	Abbass. termometrico	Depress. molecolare
1,8219	1°,30	110
2,7639	2, 61	107
4,9769	3, 47	107
	Media	108

Acetanilide . $C_8H_9NO = 135$

Concentrazione	Abbass. termometrico	Depress. molecolare
1,1340	0°,98	117
3,3618	2, 86	115
6,0225	5, 06	113
	Media	115

Benzammide . $C_7H_7NO = 121$

Concentrazione	Abbass. termometrico	Depress. molecolare
0,5341	0°,52	118
1,7268	1, 78	118
3,8821	3, 84	113
	Media	116

(1) La soluzione più diluita esaminata da Küster conteneva circa il 10 % di naftalina.

Acido benzoico . $C_7H_6O_2 = 122$

Concentrazione	Abbass. termometrico	Depress. molecolare
0,8488	0°,80	115
2,0325	1, 86	114
3,8728	3, 37	109
	Media	113

Acido salicilico . $C_7H_6O_3 = 138$

0,7218	0°,79	113
2,3902	1, 95	113
4,5872	3, 60	108
	Media	111

Difenile.	108
Acetanilide	115
Benzammide	116
Acido benzoico	113
Acido salicilico	111
Media generale	112,5

Come depressione molecolare costante pel β-naftolo usato come solvente può quindi assumersi il valore K = 112,5.

Per le soluzioni diluite di naftalina in β-naftolo si ebbero invece i seguenti risultati:

Naftalina		Abbassamento termometrico		Depressione molecolare	Peso molecolare (K = 112,5)
su 100 grammi di β.naftolo grammi	su 100 molecol. di miscela molecole	calcolato secondo Küster	trovato		
					$C_{10}H_8$ = 128
0,5271	0,5895	0°,23,5	0°,22,5	54,6	264
0,8344	0,9300	0, 37	6, 36	55,2	261
1,1266	1,2472	0, 49,5	0, 48,5	55,3	260
1,6085	1,7774	0, 70,5	0, 69,5	55,3	260
1,9983	2,1986	0, 87,5	0, 86,5	55,4	260
2,4420	2,6739	1, 06	1, 06	55,6	259
3,2154	3,4911	1, 38,5	1, 41	56,1	257
5,7879	6,1131	2, 43	2, 56	56,6	254

Risulta quindi che le depressioni molecolari sono circa metà di quelle normali. Il comportamento delle miscele di naftalina e di β-naftolo è quindi in accordo tanto colla regola di Küster, quanto colla teoria di van' t Hoff. Quando però la regola di Küster prevederebbe risultati in contraddizione con quelli previsti dalla teoria di van't Hoff essa non si verifica più; e le deviazioni sono di tal ordine di grandezza da non essere attribuibili ad errore d' osservazione ([1]). Tali deviazioni sarebbero però secondo Küster da attribuirsi al non perfetto isomorfismo delle due sostanze. Per sostanze perfettamente isomorfe, essa dovrebbe secondo questo autore verificarsi perfettamente.

Siccome però la regola di Küster non ricevette sinora dimostrazioni teoriche, io mi sono studiato di ricercare ciò che su questo argomento può dedursi dalle leggi generali. Singolarmente adatta a risolvere tali problemi è la *regola della fase* di Willard Gibbs ([2]). Cerchiamo di applicarla al caso nostro.

([1]) Per le miscele di fenantrene ed antracene la deviazione massima è di 15°,39; per quelle di fenantrene e carbazolo di 28°,89.

([2]) J. W. Gibbs, " Thermodinamische Studien „. Leipzig, 1898; vedi anche W. Meyerhoffer, " Die Phasenregel „. Leipzig, u. Wien, 1898.

Nel caso delle miscele binarie di sostanze non isomorfe si hanno — usando le solite rappresentazioni grafiche — le due curve di congelamento secondo che si parte dall'uno o dall'altro dei due componenti. Queste curve sono il luogo di coesistenza di 3 fasi: la soluzione liquida, uno dei due componenti allo stato solido, il vapore. Esse, rappresentando sistemi di $n+1$ fasi por $n=2$ sostanze, sono sede di quello che Gibbs chiama equilibrio eterogeneo completo. Nell'incontro di queste due curve si ha un punto quadruplo (crioidratico) in cui coesistono $n+2=4$ fasi, cioè: i due componenti solidi, la soluzione liquida ed il vapore. Quando le due sostanze abbiano facoltà di sciogliersi limitatamente allo stato solido, si avranno le due curve distinte come nel caso precedente, e nel loro incontro un punto quadruplo, poichè anche in questo caso possono coesistere 4 fasi: le due soluzioni solide rispettivamente sature, la soluzione liquida, ed il vapore. Ma quando — come nel caso che noi consideriamo — la solubilità allo stato solido è completa non possono più coesistere che $3=n+1$ fasi: la miscela isomorfa solida, la soluzione liquida ed il vapore. Quindi secondo la regola della fase non si avrà più che una curva sola decorrente in modo continuo fra le temperature di congelamento dei due componenti. Questo fatto prevedibile teoricamente risponde perfettamente all'esperienza.

Da queste considerazioni risulta pure evidente la non ammissibilità dei concetti di Ambronn e Le Blanc (1) sulla natura delle miscele isomorfe. Questi autori avevano creduto di dover dedurre da osservazioni sui coefficienti di rifrazione di cristalli misti di sali isomorfi, che questi siano miscele meccaniche e non soluzioni solide. L'erroneità di queste vedute fu però già sufficientemente dimostrata da Brauns (2), Küster (3), e Bovländer (4).

La regola della fase però non dice nulla sulla forma della curva di congelamento delle miscele isomorfe.

Da quanto ho detto risulta che la regola di Küster che tale curva per sostanze perfettamente isomorfe coincida colla retta con-

(1) Ber. d. math. phys. Klasse d. Gesellscb. f. Wiss. v. Sachsen. 1894, 17; Zeitschr. f. Phys. Chemie XXII, 121 (1897).

(2) Jahrbuch für Mineralogie, 1896.

(3) Zeitschr. f. Phys. Chemie, XVI, 525 (1895).

(4) Chem. Centralblatt, 1895, I, 870. Nota ad un sunto del suindicato lavoro di Küster.

giungente le temperature di congelamento dei due componenti non è provata teoricamente; essa farebbe anzi in taluni casi prevedere risultati in contraddizione colla teoria generale di van't Hoff; ma in tali casi i risultati sperimentali deviano da essa almeno tanto da restare in accordo colla teoria di van't Hoff. A mio parere questa regola di Küster deve quindi modificarsi così: *Le temperature di congelamento delle miscele di due sostanze isomorfe variano in modo continuo fra le temperature di congelamento dei due componenti.*

In ulteriore lavoro mostrerò come considerazioni analoghe possano farsi per il comportamento delle miscele di tre componenti, due dei quali siano fra di loro isomorfi.

II. *Il coefficiente di distribuzione.*

Anche alle vedute di Küster sopra questo argomento possono essere rivolte serie obiezioni. Anzitutto il principio da lui esposto non venne mai verificato sperimentalmente in modo rigoroso. Solo per le miscele di esacloro- e pentacloro.monobromo-α.keto.γ.R.pentene egli dedusse l'uguaglianza fra la composizione della soluzione solida e della soluzione liquida dalle piccolissime variazioni della temperatura durante il congelamento (1). Però per molte delle miscele isomorfe più sopra enumerate Küster constatò che nei cristalli separati domina quello dei due componenti che congela a temperatura più elevata, e ciò in modo tanto più spiccato quanto maggiore è la differenza fra le temperature di congelamento dei due componenti (2). Ciò risulta anche meglio dalle esperienze di Garelli (3) il quale dimostrò in modo certo per quanto approssimativo che dalle miscele di carbazolo (p. di fus. 236°) e di fenantrene (p. di fus. 96°) si separa una soluzione solida più concentrata in carbazolo della liquida. Però Küster attribuisce anche questi fatti (che sono tuttavia in perfetto accordo colla teoria di van't Hoff) al non essere le due sostanze perfettamente isomorfe. In quest'ultimo caso dovrebbe secondo questo autore (4) separarsi una miscela

(1) Zeitschr. f. Phys. Chemie, V, 601 (1890).
(2) Zeitschr. f. Phys. Chemie, VIII, 584 (1891).
(3) Gazz. chim. ital., 1898, I, 448.
(4) Zeitschr. f. Phys. Chemie, XII, 508 (1893).

solida dell'identica composizione della liquida. Anche qui meritano uno speciale interesse le miscele di naftalina e di β-naftolo; poichè, come dissi di sopra, esse, accanto ad una notevole differenza fra le temperature di congelamento dei componenti, presentano la quasi perfetta coincidenza colla prima regola di Küster. Da esperienze di A. van Bijlert (1) risulterebbe che si separa in questo come in tutti i casi analoghi una soluzione solida più concentrata in β-naftolo della liquida. Secondo Küster (2) però le determinazioni di van Bijlert sono inattendibili ed egli, dalla quasi perfetta coincidenza della curva di congelamento colla retta congiungente le temperature di congelamento dei due componenti, ritiene senz'altro come provato che la miscela solida che si separa abbia la stessa composizione della liquida, o, come egli si esprime, che la cristallizzazione della miscela sia omogenea. Egli assume anzi questa ipotesi come base fondamentale necessaria di un suo lavoro sopra lo stato molecolare dei corpi nelle soluzioni solide. Nonostante che le critiche di Küster ai metodi sperimentali di van Bijlert debbano riconoscersi giustificate, mi sembrava per le idee già esposte difficile ammettere questa omogeneità di cristallizzazione. Volli quindi eseguire alcune esperienze dirette a chiarire questo punto; e come mezzo d'analisi più pronto e sicuro adottai secondo le indicazioni di Küster il termometro. Infatti l'omogeneità della cristallizzazione sarebbe caratterizzata dalla costanza della temperatura durante il congelamento.

Anzitutto esaminai l'andamento del termometro durante il congelamento di varie miscele di naftalina e di β-naftolo. Partendo da soluzioni di qualunque concentrazione la temperatura durante il congelamento diminuisce continuamente. Tali diminuzioni di temperatura sono di tal ordine di grandezza da escludere che siano dovute ad impurezza; per soluzioni contenenti circa il 50 % d'ogni componente si osservano abbassamenti di oltre due gradi. Ciò indica già in modo certo la separazione di una soluzione solida più concentrata in β-naftolo di quella liquida.

Eseguii però ancora alcune esperienze nel seguente modo. Preparata una miscela liquida di naftalina e di β-naftolo ne determinavo

(1) Zeitschr. f. Phys. Chemie, VIII, 362 (1891).
(2) Zeitschr. f. Phys. Chemie, XVII, 357 (1895).

la temperatura di congelamento, e quindi col noto apparecchio separavo i cristalli dall'acqua madre. Separate le due porzioni determinavo la temperatura di congelamento d'entrambe. Come si vede dai risultati più sotto esposti, i cristalli separati mostravano sempre una temperatura di congelamento assai più elevata della soluzione primitiva ed erano quindi più ricchi in β-naftolo; la soluzione rimasta liquida aveva invece un punto di congelamento assai più basso, ed era quindi più povera in β-naftolo. La tabella seguente rende conto del risultato di queste esperienze. In essa la concentrazione della miscela primitiva è espressa dal numero delle molecole di naftalina su 100 molecole di miscela. Le temperature vennero determinate con un termometro di Beckmann diviso in $^1/_{10}$ di grado, ed i numeri indicati sono riferiti (come usa Küster) alla scala arbitraria di questo termometro.

Esperienza	Concentrazione della miscela primitiva	Temperatura di congelamento		
		della miscela primitiva	della miscela finale	dei cristalli separati
i	30,45	31.25	30.85	32,00
II	42,02	35,65	35,15	36,45
iII	43,15	36,10	35,60	36,95
IV	52,26	39,80	39,10	40,75

Da queste esperienze risulta dunque che anche quando la curva di congelamento delle miscele isomorfe coincida colla retta congiungente le temperature di congelamento dei due componenti, si separano (contrariamente al concetto di Küster) soluzioni solide più concentrate delle liquide rispetto a quello dei due componenti che congela a temperatura più elevata.

Oltre a questo fatto di indole sperimentale possono portarsi contro il principio di Küster anche argomenti teoretici. E. Beckmann [1] ha recentemente enunciato la seguente formola che esprime i fenomeni che intervengono nella separazione di una soluzione solida:

[1] Zeitschr. f. Phys. Ch., XXII, 612 (1897).

$m = \frac{C_l - C_s}{\Delta} K$, dove sono: m il peso molecolare del corpo sciolto, C_l e C_s rispettivamente le concentrazioni delle soluzioni liquida e solida, Δ l'abbassamento di temperatura, e K la depressione molecolare costante del solvente. Per quanto questa formola non sia rigorosamente esatta, essa può tuttavia applicarsi alle soluzioni diluite con approssimazione più che sufficiente. Infatti tale formola può impiegarsi con grande approssimazione a calcolare i pesi molecolari nel caso della formazione di soluzioni solide, come venne dimostrato da Beckmanno (l. c.), e poscia ripetutamente da me [1]. Possiamo ora sostituire a K il valore $0{,}02 \frac{T^2}{w}$ e porre l'equazione sotto la forma:

$$C_l - C_s = \frac{m \Delta w}{0{,}02\, T^2}.$$

Ora secondo Küster dovrebbe nel caso delle miscele isomorfe essere $C_l = C_s$. In tal caso dovrebbe annullarsi il valore $\frac{m \Delta w}{0{,}02\, T^2}$. Ma poichè m peso molecolare della sostanza sciolta, T e w temperatura assoluta di fusione, e calore latente di fusione del solvente sono quantità essenzialmente positive e finite, questa condizione può verificarsi solo quando sia $\Delta = 0$, cioè: *perchè la soluzione liquida e quella solida abbiano la stessa concentrazione, la temperatura di congelamento di uno dei due componenti non deve alterarsi per aggiunta dell'altro*. Secondo che sia Δ positivo o negativo; ossia secondo che si parta nel considerare i fenomeni dal componente che ha temperatura di congelamento più elevata, o viceversa sarà $C_l > C_s$, oppure $C_s > C_l$. Queste deduzioni sono, come si è visto più sopra, perfettamente confermate dall'esperienza. Infatti Küster trovò la quasi completa identità di composizione fra le fasi solida e liquida in casi in cui la differenza fra le temperature di congelamento dei due componenti era piccolissima. (Vedi sopra).

Concludendo: *tanto per l'andamento delle temperature di conge-*

(1) Rendiconti Acc. Lincei, 1898, 1° sem, pag. 170; Gazz. chim. ital., 1898; I, 250, 267.

lamento, quanto pel coefficiente di distribuzione dei due componenti fra le fasi liquida e solida, le miscele isomorfe seguono sempre completamente la teoria generale di van't Hoff sulle soluzioui solide.

Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna. Luglio 1898.

I.

Ricerche sull'azione dei ioduri alcoolici sugli indoli.

AZIONE DEL IODURO DI ETILE SULL'α-METILINDOLO (METILCHETOLO)

Memoria di G. PLANCHER.

(*Giunta il 7 ottobre 1898*).

Io una memoria teorica " Sulla metilazione degli indoli ", inviata a questo periodico, ho sommariamente riassunte le conclusioni alle quali sono arrivato sulla natura di questa reazione e delle basi che ne risultano.

Le ricerche sperimentali su questo argomento, benchè da tempo eseguite, non furono fin qui rese note, giacchè nella interpretazione dei fatti, per esse acquisiti si incontravano molte e non lievi difficoltà. Ora però esse furono, nel modo che esporrò, rimosse per la maggior parte e così venne profondamente mutato il modo di rappresentare la costituzione di quegli interessanti alcaloidi che finora furono detti DIIDROCHINOLINE DAGLI INDOLI.

Nella presente memoria descriverò dettagliatamente le mie ricerche, nello stesso ordine con cui vennero eseguite, onde appaiano manifeste le difficoltà superate e la via che mi ha condotto alle idee odierne su questo argomento.

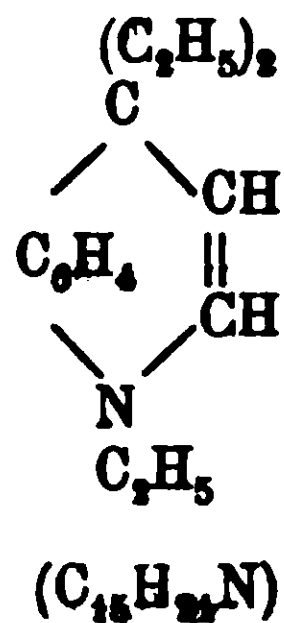
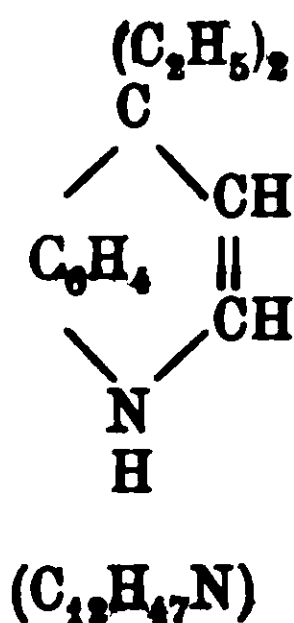
Dopo i lavori di E Fischer e Steche [1] e di Ciamician e Plancher [2] era stabilito che, pell'azione del ioduro di etile sul metilchetolo, si formano oltre un indolo:

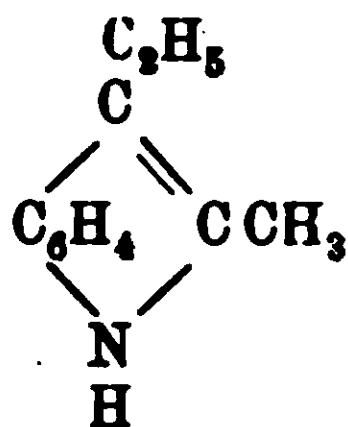
$$C_{11}H_{13}N ,$$

due basi:

[1] Ann. Chem. 242-259.
[2] Gazz. Chim. Ital. 27-α-389.

```
   (C2H5)2                         (C2H5)2
   C                               C
  / \CH                           / \CH
C6H4  ||                        C6H4  ||
  \  /CH                          \  /CH
   N                               N
   H                               C2H5
```

($C_{12}H_{17}N$) ($C_{15}H_{21}N$)

Questi sono tre termini successivi della etilazione del metilchetolo e ciò risulta dal fatto che ognuno di essi si può ottenere da quelli che lo precedono o dal metilchetolo stesso per azione del ioduro di etile; ma a ben intendere questo fatto era necessario stabilire la costituzione dell'indolo, e quantunque si ritenesse probabile che la sua costituzione fosse la seguente:

```
      C2H5
      C
     / \\
C6H4    CCH3
     \ /
      N
      H
```

tuttavia mancava ancora la prova.

Riprendendo questo studio, mi venne fatto, di mostrare, anzitutto la sua natura secondaria e quindi di identificarlo coll'*etilmetilindolo* di questa costituzione ottenuto da E. Fischer, condensando con cloruro di zinco il fenilidrazone del metilpropilchetoae [1].

Questo modo di etilarsi del metilchetolo corrisponde ai fatti analoghi osservati nella serie del pirrolo [2] ed è interessante per la storia degli indoli, come lo è per la genesi delle cosidette diidrochinoline.

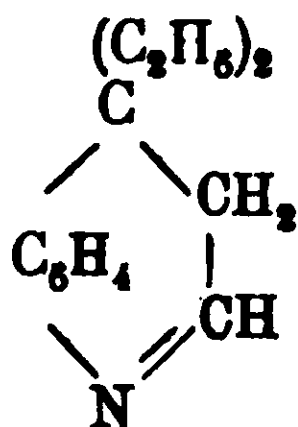
Tornando poi allo studio delle due basi, apparve subito cosa poco probabile che esse stessero tra di loro nei rapporti di una base secondaria e di una terziaria, quali risultano dalle loro formole

[1] Ann. Chem. 236, 138.

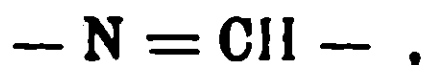
[2] Ciamician e Zanetti, Ber. deutsch. chem Ges. 22-659 — Zanetti, ibid. 22-2515.

sopra scritte. Questo rapporto così semplice, che pur tuttavia aveva un certo fondamento sperimentale non s'accordava col loro modo differente di comportarsi; e specialmente non era provata la natura secondaria della prima.

Infatti; benchè essa mediante il ioduro di etile ingeneri, la base $C_{13}H_{21}N$ che è realmente terziaria; e ridotta dia una base $C_{13}H_{19}N$ secondaria; pure non reagisce a bassa temperatura col fenilisocianato e non dà nitrosoammina, dippiù è stabile al permanganato in soluzione alcoolica. Quest' ultimo fatto confrontato colla instabilità allo stesso reattivo della base $C_{15}H_{21}N$ era un' obbiezione assai grave contro le due formolo sopra scritte in quantochè plausibilmente lo stesso, doveva essere il comportamento del doppio legame contenuto in tutte e due; dovetti per ciò ammettere che la base $C_{13}H_{17}N$ potesse esistere anche in una forma:

```
      (C2H5)2
        C
       / \
          CH2
   C6H4    |
           CH
       \  //
        N
```

tautomera dell'altra.

A confortare questo modo di interpretare la costituzione di questo alcaloide, era necessario vedere se il doppio legame tra azoto e carbonio è stabile al permanganato; su questo argomento io non ho trovato altra notizia che le osservazioni di Angeli, secondo il quale le ossime, che indubbiamente allo stato libero contengono l'aggruppamento:

$$- N = CH - ,$$

trattate, in soluzione alcoolica senza aggiunta di alcali o di acidi, con una soluzione al 2 % di permanganato, lasciano inalterato questo reattivo [1].

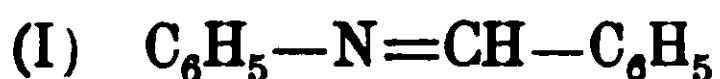
Allo scopo di accrescere le cognizioni in proposito ho voluto

[1] Gazz. Chim. Ital. 27-b-365.

vedere come si comportasse la benzilidenanilina: Essa in soluzione alcoolica è stabilissima al permanganato.

Confrontando la sua formola (I) con quello dello stilbene (II) che viene istantaneamente ossidato dal camaleonte risalta subito la differenza funzionale dei due gruppi:

$$-N=CH- \qquad\qquad -CH=CH-$$

$$(I)\ C_6H_5-N=CH-C_6H_5 \qquad\qquad (II)\ C_6H_5CH=CH-C_6H_5$$

Con ciò era reso probabile che il doppio legame, che esiste nel nucleo azotato di questa base, non sia un doppio legame etilenico, ma invece uu doppio legame tra azoto e carbonio, e per questa parte la formola proposta era giustificata.

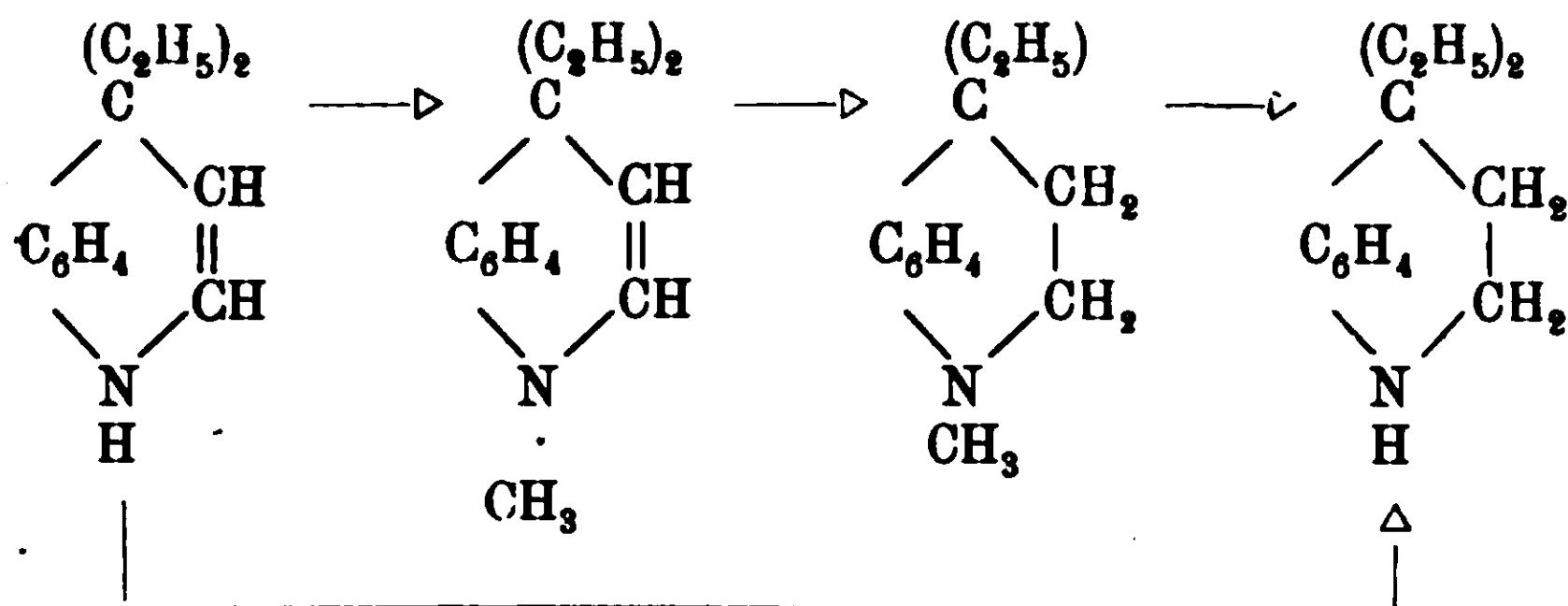
Restava ora da vedere se questa base, che tanto differisce per certi suoi caratteri, dalle altre della stessa provenienza fin qui studiate, quali la cosidetta trimetildiidrochinolina e la trietildiidrochinolina, aveva la stessa struttura nucleare di quest' ultime. Per riuscire a questo intento ho metilata questa base convertendola così in un alcaloide già preparato da Fischer [1], di natura terziaria e che ha tutte le proprietà che dall'illustre ricercatore e in questo laboratorio furono riscontrate nella trimetildiidrochinolina; che colla nomenclatura fin qui durata si deve chiamare γγ-*dietil*-N-*metildiidrochinolina*, e come tale ossidata dà il ββ-*dietil*-N-*metil-indolinone*.

Questa base venne ridotta con alcool e sodio e quindi fu smetilata con acido iodidrico e fosforo.

Il prodotto che si ottiene è identico alla base $C_{13}H_{19}N$ (= γγ-dietiltetraidrochinolina) ottenuta riducendo con alcool e sodio la γγ-dietildiidrochinolina.

Queste trasformazioni che colle formolo in uso erano da rappresentarsi così:

[1] Ann. Chem. 242-362.

```
 (C2H5)2           (C2H5)2           (C2H5)             (C2H5)2
   C      ——▷       C      ——▷       C        ——▷       C
  / \CH            / \CH            / \CH2             / \CH2
C6H4  ||         C6H4  ||         C6H4  |            C6H4  |
  \  /CH           \  /CH           \  /CH2            \  /CH2
   N                N                N                  N
   H                .                CH3                H
   |               CH3                                  △
   |                                                    |
   |————————————————————————————————————————————————————|
```

inducono ad ammettere che l'alcaloide $C_{13}H_{17}N$ abbia la stessa struttura nucleare delle altre basi dagli indoli.

Ciamician e Plancher, ottennero da questa base un derivato a-cetilico che non poterono purificare, ma che ritennero essere un N-acetilderivato. Io ho ripreso quest'anno lo studio di questo corpo e quantunque gli sforzi fatti per purificarlo non abbiano avuto felice esito, pure sono riuscito a trasformarlo mediante il riscaldamento in un acetilderivato solido assai somigliante a quelli ottenuti dalle *trimetildiidro* — e *trietildiidrochinoline*, e non più saponificabile dalla potassa alcoolica; in cui è da ritenersi che il radicale acido sia attaccato al carbonio. Si sarebbe cioè realizzato un passaggio del radicale acido dall'azoto al carbonio come quello osservato da Ciamician e Silber [1] per N-acetilpirrolo.

A risultati più importanti pella costituzione delle cosidette *diidrochinoline* ha condotto l'ossidazione della base $C_{13}H_{17}N$ operata a caldo a mezzo del permanganato; anzi dirò subito, che esso ha determinata la nuova direzione dei miei studi su queste basi ed ha portato alle idee che su di esse si hanno presentemente.

In questa ossidazione si ottiene quasi unicamente un acido fusibile a 125° della composizione.

$$C_{12}H_{15}NO_2 .$$

Esso scaldato elimina anidride carbonica e fornisce un olio di deboli proprietà basiche, che venne caratterizzata per mezzo del suo iodometilato fusibile a 132°, avente la formola:

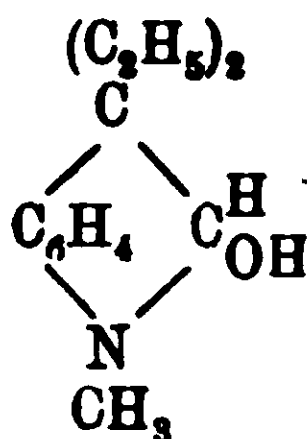
$$C_{12}H_{15}N \, . \, CH_3I .$$

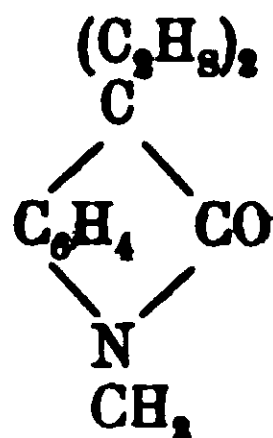
(1) Gazz. Chim. It., 15-198.

Questo corpo non è un vero ioduro ammonico, ma trattato con potassa acquosa libera una base solubile in etere, di odore pungentissimo, fusibile a 55°, della composizione data dalla formola:

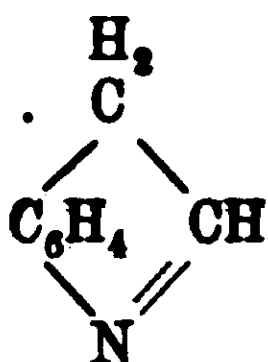
$$C_{12}H_{15}NCH_2OH\ .$$

Il suo odore e le sue proprietà mi fecero accorto che questo derivato era un omologo del *trimetilindolinolo* di Brunner [1] e che gli doveva competere la formola:

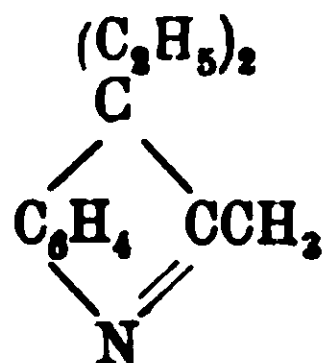
$$\begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ C \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 \qquad C{}^{H}_{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \\ CH_3 \end{array}$$

A conferma di ciò, esso trattato con acqua di bromo si ossida e si bromura trasformandosi nel bibromoderivato dell'iodolinone:

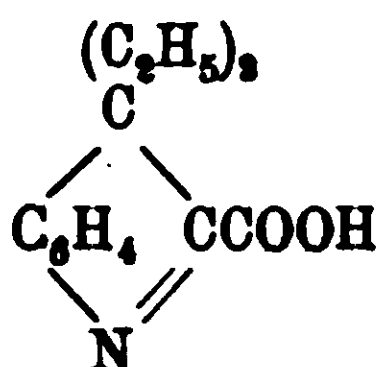
$$\begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ C \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 \qquad CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \\ CH_3 \end{array}$$

ottenuto come ho detto sopra anche per ossidazione della base metilata.

Questi fatti si adattano assai bene a questa spiegazione: La base $C_{12}H_{17}N$ invece che una $\gamma\gamma$-dietildiidrochinolina è da ritenersi un derivato dell'indolo terziario, non ancora noto:

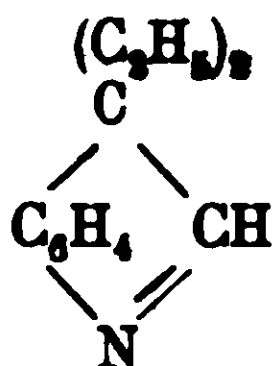
$$\begin{array}{c} H_2 \\ C \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 \qquad CH \\ \diagdown \quad /\!\!/ \\ N \end{array}$$

[1] Monatsh. f. Chem., 17-253. — A. Piccinini, 27-473.

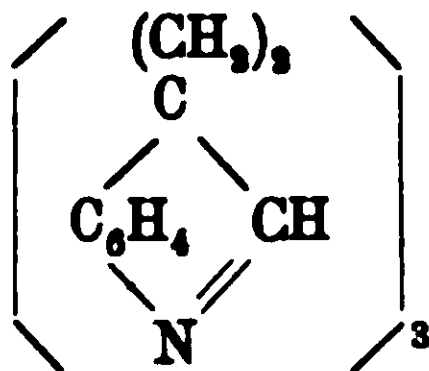
che io ho proposto di chiamare *indolenina* (¹). La sua formola sarebbe :

$$\begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ C \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 \quad CCH_3 \\ \diagdown \quad /\!/ \\ N \end{array}$$

ed il suo nome ββ-*dietil-α-metilindolenina*. L'acido a cui dà origine è l'acido ββ-*dietilindolenil-α-carbonico*.

$$\begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ C \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 \quad CCOOH \\ \diagdown \quad /\!/ \\ N \end{array}$$

e si forma per ossidazione del metile in posizione α.

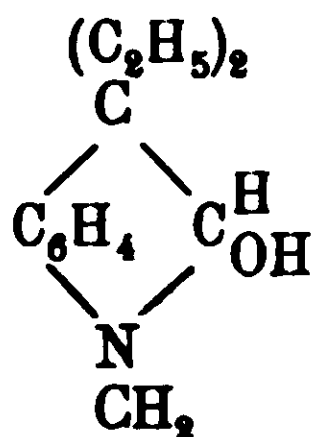
La base che da esso si forma per eliminazione di acido carbonico, è la ββ-*dietilindolenina* :

$$\begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ C \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 \quad CH \\ \diagdown \quad /\!/ \\ N \end{array}$$

o un polimero di questa formola; cosa che non ho potuto mettere in chiaro, giacchè l'esigua quantità di prodotto non mi permise una sufficiente purificazione.

Essa è ad ogni modo, sotto ogni rapporto simile alla base di Brunner (²).

(¹) Probabilmente il derivato corrispondente della serie del pirrolo è il corpo scoperto da Oesterreich (Ber. deutsch. chem. Ges. 30-3258) isomero del pirrolo, dotato anch'esso a differenza di quest'ultimo di proprietà basiche ben decise.

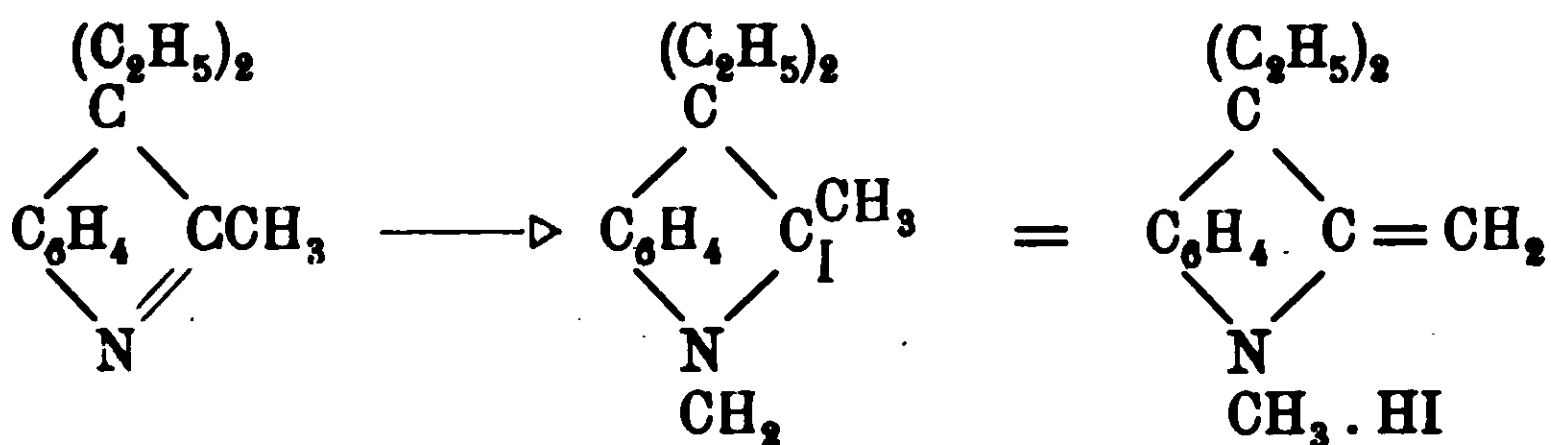
(²) Monatsh. Chem. 15-851, 17-254.

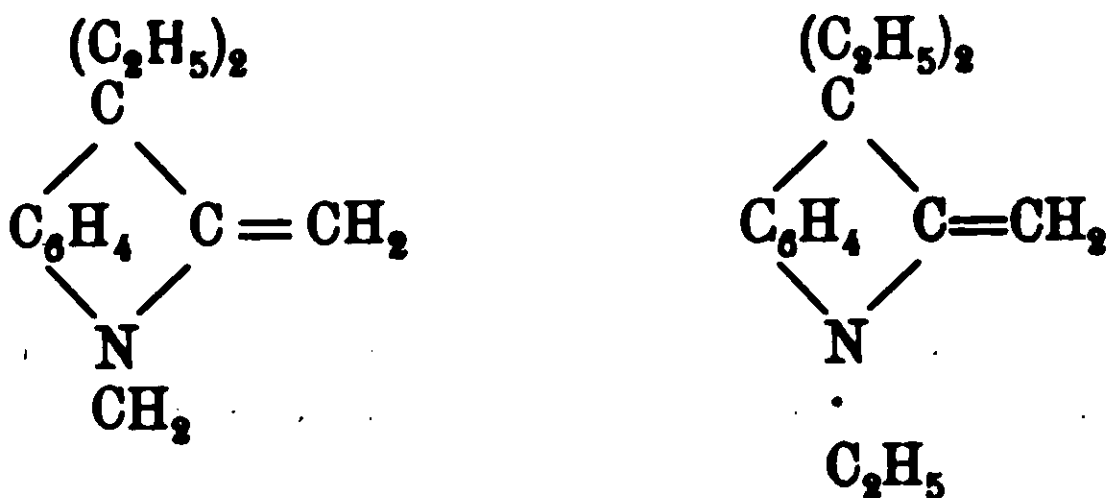
Come quest'ultima la base da me ottenuta addizionando ioduro di metile dà un iodometilato che con potassa fornisce la ββ-*dietil*-N-*metil-α-ossindolina* :

```
     (C2H5)2
       C
      / \
  C6H4   C H
          OH
      \ /
       N
      CH2
```

Questo modo di rappresentare la base $C_{13}H_{17}N$ e di spiegarne la sua ossidazione mi sembra giustificato dai fatti ed assai più convincente che quello che si può dare, in base alla formola diidrochinolinica, e che ho accennata nella memoria citata in principio di questo lavoro.

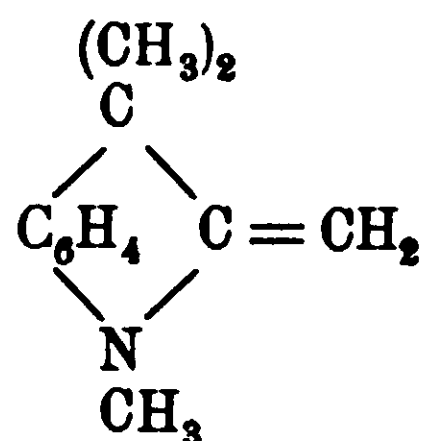
Resta ora da stabilirsi come sia da interpretarsi la metilazione ovvero l'etilazione di questo alcaloide, e la costituzione delle basi che si formano.

Si può ammettere anzi tutto che il ioduro alcoolico si addizioni al doppio legame, e che il iodoalchilato così formatosi si converta nel iodidrato della base alchilata, con formazione di un doppio legame e di un metilene esterno al nucleo azotato in posizione *α*.

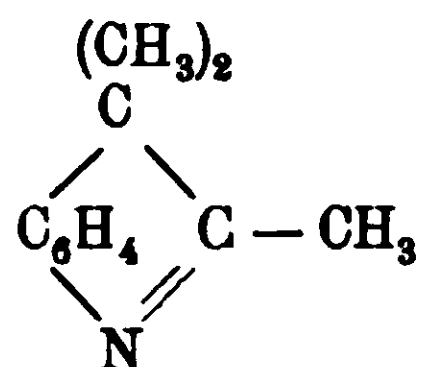
```
   (C2H5)2                (C2H5)2                (C2H5)2
     C                      C                      C
    / \                    / \                    / \
 C6H4   CCH3   ——▷     C6H4   C CH3        =   C6H4   C = CH2
    \  //                  \ / I                  \ /
     N                      N                      N
                           CH2                    CH3 . HI
```

Le due basi ottenute dalla dietilmetilindolenina sarebbero la ββ-*dietil*-N-*metil-α-metilenindolina* e la ββ-N-*trietil-α-metilenindolina*:

```
     (C2H5)2                  (C2H5)2
       C                        C
      / \                      / \
  C6H4   C = CH2           C6H4   C=CH2
      \ /                      \ /
       N                        N
      CH2                       .
                               C2H5
```

L'allargamento del nucleo in tal caso è da escludersi pei fatti sopra citati, che dimostrano che queste basi hanno la stessa struttura nucleare della dietilmetilindolenina da cui provengono.

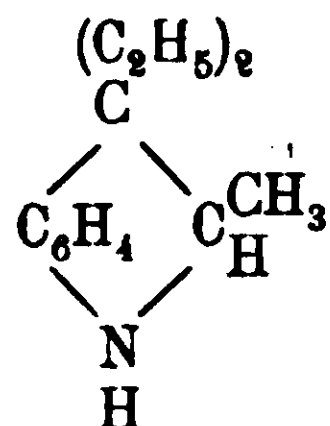
Io credo poi che tutte queste ipotesi strutturali si possano estendere alle altre *diidrochinoline* la più importante delle quali la *trimetildiidrochinolina* viene ad assumere la formola

$$\begin{array}{ccc} & (CH_3)_2 & \\ & C & \\ / & & \backslash \\ C_6H_4 & & C = CH_2 \\ \backslash & & / \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array}$$

ed il nome di ββ-N·*trimetil-α-metilenindolina.* Essa rappresenta assai bene i caratteri e le reazioni di questa base, e sopra tutto la sua ossidazione a *trimetilindolinone.*

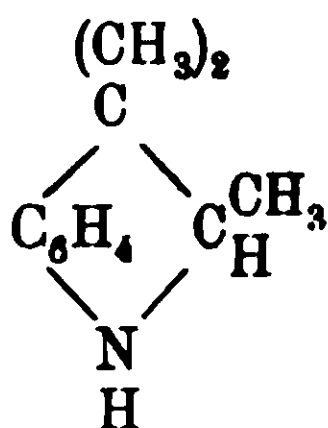
La ββ-*α-trimetilindolenina :*

$$\begin{array}{ccc} & (CH_3)_2 & \\ & C & \\ / & & \backslash \\ C_6H_4 & & C - CH_3 \\ \backslash & & // \\ & N & \end{array}$$

non era conosciuta, fu da me ora ottenuta e dirò subito come.

Ho osservato che la ββ-*dietil-α-metilindolina :*

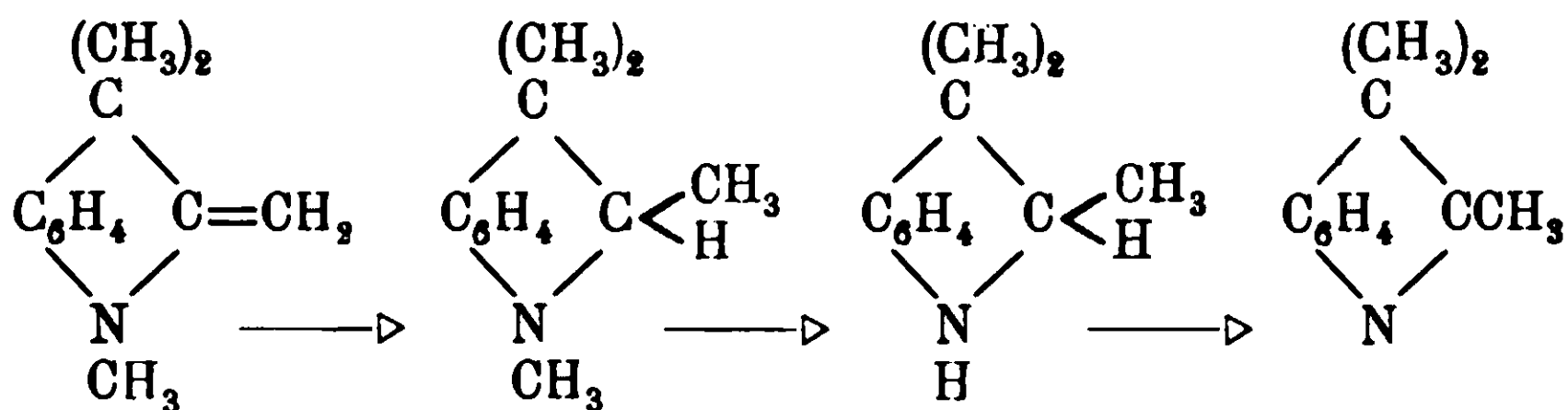
$$\begin{array}{ccc} & (C_2H_5)_2 & \\ & C & \\ / & & \backslash \\ C_6H_4 & & C\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H} \\ \backslash & & / \\ & N & \\ & H & \end{array}$$

che può ottenersi riducendo con alcool e sodio la base $C_{13}H_{17}N$, ossidata a freddo col camaleonte alcalino, torna a perdere i due idrogeni che aveva assunto, e ridà la suddetta ββ-*dietil-α-metilindolenina.*

Siccome era conosciuta la ββ-*α-trimetilindolina* [1]:

```
       (CH3)2
         C
        / \
    C6H4   C<CH3
        \ /    H
         N
         H
```

ossidandola con permanganato nel modo detto sopra, ho preparato l'indolenina corrispondente che ancora non si conosceva.

La conoscenza di questi due fatti dà modo di passare sempre da una qualunque delle basi terziarie del tipo della ββ-N-trimetil-*α*-metilenindolina (=trimetildiidrochinolina), alla corrispondente *pseudosecondaria*, *indolenina;* ciò che può tornar utile specialmente quando quest'ultima non si rinvenga tra i prodotti della rispettiva alchilazione indolica. Ciò è sempre possibile giacchè da ognuna delle basi terziarie suddette per riduzione si passa alla base idrogenata terziaria, che perde facilmente l'alchile imminico per mezzo dell'acido iodidrico e fornisce l'indolina secondaria da cui col permanganato si ottiene l'indolenina.

Questo passaggio che fin qui non era stato realizzato, e che direttamente non avviene, nel caso della *trimetilmetilemidolina* è rappresentato dalle seguenti formole:

```
   (CH3)2              (CH3)2              (CH3)2              (CH3)2
     C                   C                   C                   C
    / \                 / \                 / \                 / \
C6H4   C=CH2        C6H4   C<CH3        C6H4   C<CH3        C6H4   CCH3
    \ /                 \ /    H            \ /    H            \ /
     N      ——▷          N      ——▷          N      ——▷          N
    CH3                 CH3                  H
```

Oltre ai fatti fin qui accennati posso ancora in questa memoria riassumere, le condizioni d'operazioni meglio adatte ad ottenere maggior quantità della base $C_{13}H_{17}N$, dalla etilazione del metilchetolo e un metodo più comodo di separarla dalla $C_{15}H_{21}N$ che in-

[1] A. Ferratini, Gazz. Chim. Ital. 2-3-6-115.

sieme ad essa si forma, giovandomi dei numerosi tentativi fatti per avere il materiale necessario per le ricerche che qui riferisco, in quantità sufficiente.

I.

Azione del ioduro di etile sul metilchetolo.

Ciamician ed io abbiamo, l'anno scorso, osservato che il rapporto tra le quantità di indolo e di prodotto basico che in questa reazione si formano è determinato dalla durata del riscaldamento dei reagenti; avendo avuto occasione di osservare che la temperatura oltrecchè influire sopra questo, notevolmente influisce sulle proporzioni relative delle due basi e che operando a bassa temperatura la *dietilmetilindolenina* si forma in prevalenza, ho modificato il modo di operare nella guisa seguente che dà i migliori rendimenti di questa base, che però in nessun modo sono riuscito ad ottenere come prodotto esclusivo.

Si scaldano in autoclave il metilchetolo e il ioduro di etile nelle solite proporzioni, diluite come al solito con alcool assoluto; la temperatura si mantiene rigorosamente tra 85° e 90° per 15 ore. I risultati che così si ottengono corrispondono a quelli di Fischer e Steche. 100 gr. di metilchetolo danno 125 grammi di miscela, dalla quale si possono liberare circa 50 grammi di base e pressapoco la stessa quantità di prodotti indolici, col procedimento da noi l'anno scorso pubblicato.

Dalla parte basica distillata nel vuoto si può separare la *ββ-dietil-α-metilindolenina*, invece che a mezzo del suo acetilderivato, traendo profitto della piccolissima solubilità del suo picrato. I grammi 50 di miscuglio, trattati colla quantità sufficiente di acido picrico, sciolta in due litri di alcool metilico secco e bollente, depositano per raffreddamento in grande quantità il picrato, che dopo completo raffreddamento, viene separato a mezzo della filtrazione alla pompa aspirante. Seccato, si mostrò pel suo punto di fusione, quasi puro (187-188° invece di 189-190°) e pesava grammi 73. Questa quantità convertita in base rappresenta il 66 % del miscuglio. Concentrando ulteriormente si possono ottenere ancora alcuni grammi di picrato che però non è puro nè facilmente purificabile.

Il picrato separato fu cristallizzato una volta dall'alcool metilico e si ebbe con pochissime perdite allo stato di perfetta purezza; scomponendolo con potassa diede in quantità corrispondente la ββ-*dietil-α-metilindolenina*, che venne estratta con etere, seccata con potassa fusa di recente e distillata nel vuoto; passò tutta entro pochi gradi ed alla temperatura e pressione voluta (1).

Dalla concentrazione della soluzione metilica non si hanno, come ho detto, cristalli di una sola specie, ed anzi quando essa venga protratta si ottiene un prodotto pecioso, che consta per la maggior parte del picrato dell'altra base. Esso venne trattato con carbonato sodico e distillato al vapor d' acqua. La base distillata venne estratta con etere, seccata e distillata nel vuoto bolle senza regolarità alcuna. Se si tratta questo prodotto così alquanto depurato, con soluzione alcoolica satura a freddo di acido picrico, si ottengono dei bellissimi cristalli di un picrato giallo-arancio differente dal precedente. Esso venne depurato cristallizzandolo dall' alcool assoluto e si ottenne in prismi giallo-chiari molto sviluppati che fondono a 119-120°. Non è altro che il *picrato della* ββ-N-*trietil-α-metilenindolina* come lo dimostrano questi risultati analitici.

Da gr. 0,2419 di sostanza si ottennero gr. 0,5025 di CO_2 e gr. 0,1234 di H_2O.

In 100 parti :

	Trovato	Calcolato per $C_{21}H_{24}N_4O_7$
C	56,65	56,76
H	5,66	5,41

La quantità di questo picrato, che si può ottenere non è molto grande, nè sempre la stessa anche per singole porzioni di uno stesso miscuglio, giacchè la sua separazione dipende da condizioni favorevoli di equilibrio che difficilmente si possono nelle singole operazioni realizzare; tuttavia per la separazione della base serve assai meglio che l'acetilderivato della stessa, sia per la maggior facilità di preparazione e di depurazione, sia ancora per la speditezza con cui da esso si può ottenere la base pura.

Il Dr. Boeris del Museo Civico di Milano si è assunto gentilmente di farne lo studio cristallografico e m'ha mandato i risultati che qui riassumo (Fig. 1a).

(1) Ciamician e Plancher, Gazz. Chim. Ital., 27-α-398.

Sistema cristallino : monoclino

$$a : b : c = 0{,}84090 : 1 : 0{,}63396$$
$$\beta = 70^{\circ},51'$$

Forme osservate $\{100\}, \{110\}, \{120\}, \{010\}, \{001\}, \{\bar{1}01\}, \{122\}, \{011\}$.

Angoli	Limiti delle osservazioni	Media	Calcolati	N.
(001) : ($\bar{1}$01)	43°,20′ — 43°,28′	43°,25′	*	5
(001) : (100)	70, 47 — 71, 2	70, 51	*	5
(001) : (011)	30, 45 — 31, 0	30, 55	*	6
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00)	65, 43 — 65, 50	65, 47	65°,44′	4
(011) : (010)	59, 2 — 59, 15	59, 8	59, 5	4
(100) : (110)	38, 13 — 38, 23	38, 18	38, 28	2
(110) : (120)	18, 54 — 19, 32	19, 13	19, 21	2
(120) : (010)	32, 14 — 32, 25	32, 19	32, 11	4
(100) : (120)	57, 36 — 57, 43	57, 39	57, 49	3
(100) : (122)	57, 40 — 57, 44	57, 42	57, 46 1/2	2
(122) : (011)		15, 57	15, 52 1/2	1
(011) : ($\bar{1}$00)		106, 7	106, 21	1
(001) : (122)	31, 44 — 31, 48	31, 46	31, 48	2
(122) : (120)	48, 5 — 48, 13	48, 9	48, 8	2
(120) : (00$\bar{1}$)	100, 6 — 100, 8	100, 7	100, 4	2
($\bar{1}$01) : (011)		51, 28	51, 27	1
(011) : (110)		57, 30	57, 19	1
(110) : (10$\bar{1}$)		71, 2	71, 14	1
(122) : (110)		45, 36	45, 38	1
(122) : (010)		63, 4	63, 4	1

Angoli	Limiti delle osservazioni	Media	Calcolati	N.
(122) : ($\bar{1}$20)		84°,10′	84°,18′	1
(122) : ($\bar{1}$10)		97, 30	97, 48	1
(122) : ($\bar{1}$01)	64°,21′ — 64°,31′	64, 26	64, 27	2
(011) : (120)	54, 13 — 54, 15	54, 14	54, 13	2
(011) : ($\bar{1}$10)		84, 19	84, 18	1
(011) : ($\bar{1}$20)		73, 54	73, 27	1
($\bar{1}$01) : (120)		77, 15	77, 21	1

sfaldatura secondo $\{001\}$.

La ββ-N-*trietil-α-metilenindolina* (1) che si libera da questo picrato scomponendolo con carbonato sodico e distillando al vapor d'acqua, estratta con etere e seccata nel solito modo, venne distillata in corrente d'idrogeno, bolle a 265° alla pressione di 760 mm., ed è un liquido mobile incoloro, di odore punto chinolinico ohe alquanto si avvicina a quello della ββ-N-*trimetil-α-metilenindolina*, ma è un poco più marcato. Essa si mantenne incoloro per qualche tempo anche all'aria, ma appena cominciato il suo arrossamento con grande rapidità si alterò; ed ho potuto osservare che quanto più grande fu la cura usata nel purificarla, tanto più resiste e tarda ad arrossarsi.

La riduzione di questa base con alcool e sodio non riesce completa; quantunque il prodotto che si ottiene non arrossi all' aria, contiene tuttavia della base inalterata ed il picrato che origina è un miscuglio dei picrati della base ridotta e dell' inalterata, che però, cristallizzato ripetutamente dall'alcool, si arricchisce sempre

(1) Ciamician e Plancher, Gazz. Chim. It., 27, I, 411.

più del picrato della seconda, oltrecchè per ragioni di solubilità relativa, per il fatto che l' acido picrico è capace di ossidare la prima.

Il picrato descritto dal Prof. Ciamician e da me ([1]) altro non è quindi che il picrato impuro della base inalterata, che potè allora essere ritenuto e descritto per quello dell'alcaloide idrogenato non essendo, conosciuto il picrato fusibile a 119-120°, nè i dati analitici essendo tali da giustificare il sospetto.

L'idrogenazione della ββ-N-*trietil-α-metilenindolina* riesce bene sia con stagno ed acido cloridrico, sia con zinco ed acido cloridrico. In ambedue i casi la base che si ottiene è incolora e si conserva tale per lungo tempo. Distillata in corrente di idrogeno, bolle a 274-275° a 766 mm.

Essa dà un picrato giallo chiaro fusibile a 243°, il quale non si presta ad una conveniente purificazione, perchè durante le cristallizzazioni, riscaldato in soluzione alcoolica si trasforma a poco a poco nel picrato fusibile a 119-120° della base non ridotta, mentre se ne resinifica una parte.

Scaldata in un tubo chiuso con ioduro di metile dà un iodometilato quaternario, solubilissimo in tutti i solventi.

Quantunque l'intrattabilità del picrato e del iodometilato e il non aver potuto ottenere altri derivati purificabili di questa base non m'abbiano permessa alcuna determinazione quantitativa, la formazione da essa del iodometilato rende certi dell'avvenuta idrogenazione; ciò potrà senza dubbio essere verificato rigorosamente in seguito.

Caratteri del prodotto indolieo e sua identificazione.

α-Metil-β-etilindolo.

Onde riconoscerne la natura fu mia prima cura di sottoporre il prodotto indolieo separato ad una diligente purificazione. Fallito il tentativo di raggiungere lo scopo colla distillazione, risolvetti di trasformarlo in un suo derivato cristallino, facilmente *purificabile.*

Lo rinvenni nel picrato, che Fischer e Steche avevano preparato e descritto come fusibile a 145-146°. Per ottenerlo operai nella

([1]) Ciamician e Plancher, Gazz. Chim. Ital., 27, I, 414.

guisa seguente: grammi 20 di indolo sciolti in 200 ccm. di benzolo vennero trattati con gr. 30 di acido picrico e si scaldarono all'ebollizione del solvente fino a completa soluzione del precipitato che si era formato.

Per raffreddamento si separò il picrato in bei aghi ben distinti, di color bruno, che dopo ripetute cristallizzazioni assumono una colorazione granato assai cupa e fondono a 152-153°.

Fu sottoposto all'analisi e diede numeri che concordano colla formola:

$$C_{11}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$$

Gr. 0,2456 di sostanza diedero gr. 0,4731 di CO_2 e gr. 0,0964 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{16}N_4O_7$
C	52,53	52,58
H	4,36	4,12

Questo picrato non è molto solubile nel benzolo freddo e la sua quantità corrisponde press'a poco alla totalità del prodotto, cosicchè si può ritenere che se altri indoli oltre questo sono in esso contenuti, vi sono solo come impurezza ed in piccola quantità.

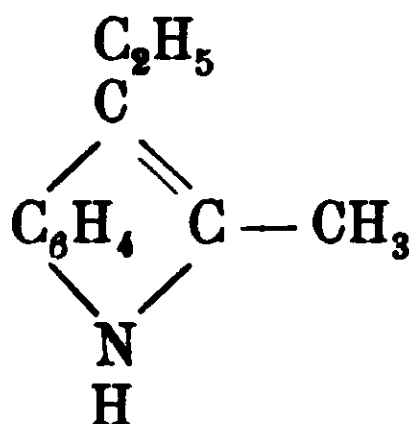
Per ottenere da esso l'indolo libero, fu scomposto con carbonato sodico e distillato al vapor d'acqua. Nel distillato si raccolgono delle goccio poco mobili che calano al fondo, e passano lentamente col vapor d'acqua. Estratto con etere e seccato su potassa fusa di recente, fu distillato a pressione ridotta. Bolle a 192-195° a 50 mm. di pressione, e si raccoglie in forma di un liquido incoloro piuttosto denso.

Raffreddato fortemente con miscela di ghiaccio e sale non si solidificò.

Ha odore fecale benchè non molto marcato, i suoi vapori arrossano il fuscello d'abete intriso di acido cloridrico; con acido ossalico secco scaldato dà una colorazione rosso sangue, intensissima, che può farsi passare inalterata in soluzione di acido acetico glaciale.

Con acido nitroso in soluzione acetica, operando come E. Fischer (1) per l'α-β-dimetilindolo, dà una nitrosoammina, che si presenta sotto forma di un olio brunastro che non solidifica affatto. Lavata in imbuto a robinetto dapprima con carbonato sodico diluito, di poi con acqua distillata, fino a reazione neutra, essa fornisce la nota reazione di Liebermann.

Posta così fuori di dubbio la natura secondaria dell'indolo, la sua struttura non poteva più ritenersi che questa:

$$\begin{array}{ccc} & C_2H_5 & \\ & C & \\ \diagup & & \diagdown\!\!\diagdown \\ C_6H_4 & & C - CH_3 \\ \diagdown & & \diagup \\ & N & \\ & H & \end{array}$$

L'indolo in questione doveva essere identico a quello che E. Fischer (2) preparò condensando con cloruro di zinco il metilpropilchetofenilidrazone.

Per stabilire questa identità ho ripetuta la condensazione suddetta, e ho frazionato ripetutamente il prodotto colla distillazione in corrente di idrogeno; della porzione più grande bollente in due gradi e alla temperatura data dall'illustre scienziato tedesco per il prodotto da lui analizzato, ho fatto il picrato. Esso è identico sia nell'aspetto che nella solubilità al picrato suddescritto e come quello fonde a 152-153°.

L'N-*etil-α-metilindolo* è quindi da togliersi dalla letteratura, giacchè il prodotto ritenuto tale (3) è invece *α-metil-β-etilindolo.*

II.

Metilazione della ββ-*dietil-α-metilindolenina.*
Caratteri della ββ-*dietil*-N-*metil-α-metilenindolina* che ne risulta e sue reazioni.

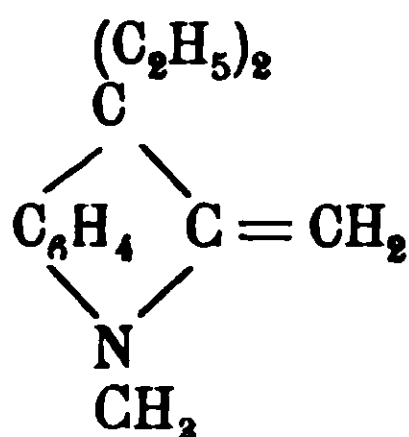
Le ricerche descritte in questo capitolo sono state condotte som-

(1) Ann. Chem. 238, 131.
(2) Ann. Chem. 236, 132.
(3) Ann. Chem. 242, 362.

mariamente, essendo già in parte state eseguite anche da Fischer [1] e non importando dall'altra che la constatazione di prodotti già noti, nello scopo precipuo di non impiegare molto prodotto di partenza.

Quando la ββ-*dietil-α-metilindolenina* reagisce col ioduro di metile o in tubo chiuso a 100°, o meglio ancora per digestione a bagno maria con apparecchio a ricadere, si forma il iodometilato fusibile a 189° ottenuto già da Fischer e da Ciamician e Boeris [2] dal miscuglio delle due basi, che fu da essi studiato ed analizzato.

Da esso ho liberato la ββ-*dietil*-N-*metil-α-metilenindolina*:

$$
\begin{array}{ccc}
 & (C_2H_5)_2 & \\
 & C & \\
 \diagup & & \diagdown \\
C_6H_4 & & C = CH_2 \\
 \diagdown & & \diagup \\
 & N & \\
 & CH_3 &
\end{array}
$$

trattandolo con potassa acquosa, distillandolo al vapor d'acqua, ed estraendo il distillato con etere. La base è più leggera dell'acqua come tutte le altre base terziarie ottenute dagli indoli per azione dei ioduri alcoolici, ha odore amminico leggero, e arrossa all'aria.

Bolle a pressione ridotta a 147-150° a 25 mm. e all'atmosferica a 257-260° e mm. 753.

a) Riduzione della base metilata.

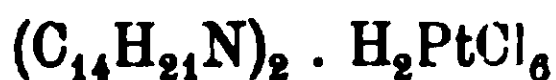
2 grammi di base sciolta in 30 gr. di alcool assoluto, in apparecchio appropriato, si versano bollenti sopra 5 gr. di sodio, tagliato a fette sottili. Appena moderato lo sviluppo tumultuoso di idrogeno si porta l'operazione più rapidamente che si può al suo fine scaldando a bagno di sabbia ed aggiungendo dell'alcool assoluto, a piccole porzioni, fino a completa estinzione di tutto il sodio. In seguito si aggiunge acqua e si distilla a vapore; il primo di-

(1) Ann. Chem. 242, 261.

(2) Ciamician e Plancher, Gazz. Chim. Ital., 27, I, 402.

stillato contiene l'alcool che si ricupera ridistillando a reazione acida, il seguente contiene la base ridotta sospesa nell'acqua ed incolora; si unisce al residuo acido del primo distillato, si alcalinizza fortemente con potassa e si estrae la base con etere. Seccata, distilla nel vuoto a 154-158^0 alla pressione di 25 mm. Ha l'odore leggermente amminico di queste basi, alquanto più forte di quello delle basi non ridotte corrispondenti. Dà con acido nitroso la solita colorazione rosso mattone assai viva, non arrossa all'aria. Dà un iodidrato cristallino poco stabile. S'unisce facilmente cogli acidi minerali anche diluiti e dalla sua soluzione cloridrica il cloruro di platino precipita un cloroplatinato giallo-rosso che lavato con cura e seccato nel vuoto fonde con decomposizione sopra 200^0.

Siccome riscaldato in seno all'acqua si decompone fu analizzato tale e quale senza ulteriori cristallizzazioni e diede numeri che concordano colla formola

$$(C_{14}H_{21}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$$

del cloroplatinato di *ββ-dietil*-N-*α-dimetilindolina.*

Infatti:

Gr. 0,6453 di sostanza lasciarono dopo calcinazione gr. 0,1562 di Pt.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $(C_{14}H_{21}N)_2H_2PtCl_6$
Pt	23,94	23,85

b) Smetilazione della base ridotta $C_{14}H_{21}N$.

Questa base, trattata con acido iodidrico e fosforo ad alta temperatura in tubo chiuso, perde il metile dell'azoto e si converte nella *ββ-dietil-α-metilindolina* $C_{13}H_{19}N$, ottenuta anche riducendo con alcool e sodio [1] la base $C_{13}H_{17}N$.

La base terziaria ridotta venne chiusa in tubo con 1 gr. di fosforo rosso e gr. 8 di acido iodidrico bollente a 127^0. Si scaldò per 3 ore a 200^0 circa e per le tre seguenti a 230^0.

Nel tubo raffreddato si rinvenne una massa di cristalli incolora

[1] Ciamician e Plancher, Gazz. Chim. It., 27, I, 405 e seguenti.

che diluiti con acqua si sciolsero. Trasportati in un palloncino furono alcalizzati con potassa e distillati al vapor d'acqua onde ottenerne la base. Distillò infatti al vapor d'acqua un olio incoloro, poco odoroso, più leggero dell'acqua.

Essa non contiene affatto base terziaria inalterata, giacchè dà con nitrato sodico, in soluzione cloridrica, una nitrosoammina, che con fenolo ed acido solforico concentrato dà la nota reazione colorata; senza che si produca la colorazione rossa che danno con acido nitroso le basi ridotte terziarie di questa serie.

Probabilmente però, insieme alla base $C_{13}H_{19}N$, si è formato anche un prodotto di ulteriore riduzione, che non potei separare. Deduco questo dal fatto che il cloridrato che si ottiene svaporando questa base con acido cloridrico diluito, non è completamente cristallino e solo con grandissimi stenti e ripetute cristallizzazioni si potè condurre a fondere a 217° come il preparato ottenuto dalla base $C_{13}H_{17}$ N. La base greggia sciolta in acido cloridrico diluito e trattata con soluzione acquosa satura di acido picrico diede un picrato pastoso, che in parte solidificò. Cristallizzato dall'alcool assoluto dopo molte cristallizzazioni, in cui si perdette molto prodotto, in causa della sua grande solubilità in detto solvente, fondeva a 138° [1].

La sua identità col picrato della base ottenuta per la via più volte accennata [1] fu constatata cristallograficamente dal Dr. Boeris, come risulta dal seguente specchietto.

Sistema cristallino : triclino

$$a : b : c = 1,97272 : 1 : 1,41341$$
$$\alpha = 113^{0},36'$$
$$\beta = 111, 30$$
$$\gamma = 63, 18$$

Forme osservate: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{0\bar{1}1\}$, $\{2\bar{1}0\}$, $\{410\}$.

Nei cristalli della nuova preparazione, identici anche nell'aspetto, a quelli della prima, si notarono queste forme soltanto:

$\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{2\bar{1}0\}$, $\{410\}$.

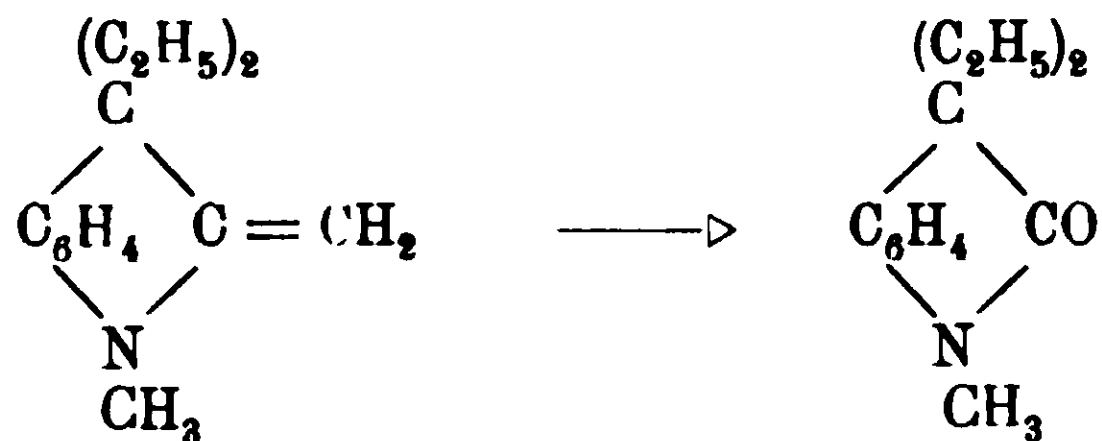
(1) Gazz. Chim. It. 27, I, 407.

Nel quadro che segue, i valori ricavati misurando due cristalli, sono messi a confronto con quelli calcolati per il picrato della prima preparazione.

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati	N.
(001) : (100)	77°,3′ — 77°,19′	77°,11′	76°,49′	2
(100) : (010)	110, 40 — 110, 54	110, 46	110, 47	4
$(2\bar{1}0)$: (100)	34, 28 — 34, 40	34, 34	34, 38	3
$(2\bar{1}0)$: (010)	34, 37 — 34, 51	34, 44	34, 35	2
(210) : (001)	91, 39 — 91, 43	91, 41	91, 56	2
(410) : (100)	29, 17 — 29, 38	29, 28	29, 39	2
(410) : (001)	67, 34 — 67, 30	67, 32	66, 59	2
(410) : (010)	81, 2 — 81, 20	81, 11	81, 8	2
$(\bar{1}01)$: $(\bar{1}00)$	61, 55 — 62, 7	62, 1	62, 30	2

c) *Ossidazione della base metilata* $C_{14}H_{19}N$.

Per stabilire che l'alcaloide $C_{14}H_{19}N$ ha le stesse proprietà che Ciamician e Piccinini hanno riscontrate nella ββ-N-*trimetil-α-metilenindolina* (= trimetildiidrochinolina) [1] e confermare l'ipotesi che l'alcaloide ottenuto per metilazione dalla base $C_{13}H_{17}N$ ha la stessa costituzione e che tanto esso che la base da cui proviene hanno due gruppi etilici attaccati all'atomo di carbonio in posizione β del nucleo azotato. ne ho fatto l'ossidazione col permanganato. Con questo trattamento essa fornisce il ββ-dietil-N-metilindolinone.

```
   (C2H5)2                      (C2H5)2
      C                            C
    /   \                        /   \
C6H4     C = CH2   ——▷      C6H4      CO
    \   /                        \   /
      N                            N
     CH3                          CH3
```

[1] Gazz. Chim It. 27, I, 339.

Come si vede, questo modo di ossidarsi s'accorda molto bene colla formola di costituzione, qui da me data, nella quale il doppio legame dà ragione della formazione dell'indolinone, che avviene in modo affatto normale e consueto; mostra la stretta relazione che esiste tra questa base terziaria, la sua sostanza madre e la suddetta base di Fischer assai meglio nota e già oggetto di interessanti e fruttuose ricerche; e permette di estendere alle basi etiliche tutte le ipotesi fatte sulle metiliche e viceversa.

Gr. 4 di base sospese in 100 ccm. di acqua distillata vengono addizionati di 25 ccm. di potassa al 50 $^0/_0$ e abbondantemente di pezzettini di ghiaccio. Si ottiene così una temperatura di parecchi gradi sotto zero. Si aggiunge quindi alla miscela a goccia a goccia il permanganato in soluzione acquosa al due per cento, tenuto anch'esso freddo con ghiaccio, fino a che la soluzione conserva, per un certo tempo il colore del reattivo. In questa operazione ne impiegai circa 200 ccm.

Il prodotto della reazione fu estratto con etere a più riprese. L'estratto etereo lasciò per distillazione un residuo oleoso, colorato fortemente in rosso, nel quale era contenuta anche della base inalterata. Per separarla dal rimanente ho sciolto tutto in acido cloridrico concentrato e quindi ho diluito con acqua distillata. Il prodotto non basico, che così si riprecipita, venne estratto con etere.

La soluzione cloridrica separata dallo strato etereo, fu liberata dall'etere che teneva disciolto, e distillata al vapor d'acqua, previa alcalinizzazione, ridiede la base rimasta inalterata che separata in modo conveniente fu di nuovo sottoposta all'ossidazione ed ai trattamenti sopra descritti, con chè venne, quasi totalmente, ossidata.

L'estratto etereo delle due operazioni, liberato dalla base, venne concentrato e lasciò un residuo oleoso appena colorato, poco mobile, ma che non solidificò nemmeno in seguito a distillazione nel vuoto e forte raffreddamento con neve e sale. Esso ha un leggero odore di violette e dà come il trimetilindolinone di Brunner (¹) e Ciamician e Piccinini (²) una colorazione rossa intensa con bicromato ed acido solforico concentrato.

(¹) Monatsh. Chem. 17, 253.

(²) Gazz. Chim. Ital., 27, I, 339.

È stabile al permanganato, e agli agenti atmosferici. (Una piccola porzione di esso conservata in tubetto saldato alla lampada, ultimamente fu trovata cosparsa di cristallini fusibili verso 65°, che danno la reazione dell'indolinone).

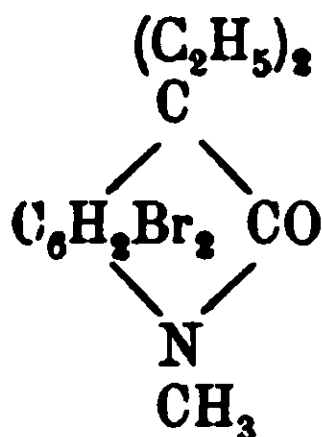
In mancanza di mezzi efficaci di purificazione applicabili ad una piccola quantità di sostanza, ne ho determinata la composizione convertendolo nel suo derivato bromurato.

Bz-*Bibromo*-ββ-*dietil*-N-*metilindolinone* — L'indolinone sciolto in acido acetico glaciale si versa in un forte eccesso di acqua di bromo. Si precipita in parte il prodotto oleoso, in parte resta sospeso nel liquido che diventa lattescente, e l'acqua di bromo viene quasi decolorata. Dopo ventiquattro ore la soluzione era diventata limpida ed al fondo della bevutina si trovava una poltiglia fortemente bruna per bromo discioltovi. Essa fu separata dal liquido soprastante, sciolta di nuovo in acido acetico e di nuovo trattata con acqua di bromo. In capo a sei ore il precipitato era quasi completamente cristallino e nell'acqua, liberata dal bromo, con anidride solforosa, erano sospesi dei fiocchi bianchissimi. Il prodotto fu separato, di nuovo sciolto in acido acetico e trattato con soluzione di anidride solforosa. Il precipitato cristallizzò dopo breve tempo e fu raccolto alla pompa su piastrina filtrante.

Fu purificato da una resina bruna che lo accompagna per ripetute cristallizzazioni dall'acido acetico diluito.

Si depose da questo solvente in forma di finissimi aghi incolori fusibili a 92-93°. Dall'etere acetico per lenta evaporazione si depone invece in bei cristalli di notevole dimensioni.

All'analisi ha dato numeri che concordano colla formola

$$\begin{array}{ccc} & (C_2H_5)_2 & \\ & C & \\ & / \quad \backslash & \\ C_6H_2Br_2 & & CO \\ & \backslash \quad / & \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Infatti :

Gr. 0,4058 di sostanza diedero gr. 0,6378 di CO_2 e 0,1628 di H_2O.

In 100 parti :

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{15}NBr_2O$
C	42,88	43,21
H	4,45	4,16

Esso è solubile in tutti gli ordinarii solventi organici, poco o punto in acqua.

La sua composizione così stabilita definisce la composizione dell'indolinone da cui deriva, il quale appare così il perfetto analogo degli omologhi scoperti da Brunner [1].

Il Dr. Boeris ne ha fatto lo studio cristalligrafico ed ecco quanto mi ha gentilmente comunicato.

I cristalli del *bibromodietilmetilindolinone* furono ottenuti dall'etere petrolico.

Sistema cristallino: *trimetrico.*

$a : b : c = 0,45907 : 1 : 1,38622$

Forme osservate : $\{001\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{021\}$.

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati	N.
$(110):(1\bar{1}0)$	49°,16′ — 49°,23′	49°,19′	*	6
$(111):(001)$	73, 13 — 73, 20	75, 15	*	6
$(111):(1\bar{1}1)$	47, 10 — 47, 14	47, 12	47°,6′	2
$(111):(\bar{1}11)$	121, 5 — 121, 9	121, 7	120, 59	2
$(001):(021)$	70, 0 — 70, 15	70, 10	70, 10	4
$(1\bar{1}0):(111)$	51, 10 — 51, 22	51, 16	51, 22	2
$(111):(021)$	61, 52 — 62, 0	61, 56	61, 44	3
$(021):(\bar{1}10)$	66, 46 — 66, 58	66, 52	66, 54	3

(1) Monatsh. Chem. 17, 253 — 18, 95 ecc.

Sfaldatura non osservata.

Piano degli assi ottici {100}; bisettrice acuta normale a {001}.

III.

Derivato acetilico della base $C_{13}H_{17}N$ e sua trasformazione in derivato chetonico.

Il Prof. Camician ed io abbiamo, l'anno scorso [1], descritta l'azione dell'anidride acetica in presenza di acetato sodico sul miscuglio delle due basi che contemporaneamente si formano dal metilchetolo, quando reagisce col ioduro di etile, ed abbiamo dimostrato che il corpo solido che si forma è il derivato acetilico $C_{15}H_{20}N . COCH_3$ della base terziaria $C_{15}H_{21}N$, il quale ha i caratteri di un composto chetonico analogo ai pseudoacetil-pirroli e -indoli e come quelli resiste all'azione saponificante della potassa alcoolica e si scinde invece assai facilmente bollendolo con acido cloridrico diluito; e il derivato che insieme ad esso si forma ed è liquido, è quello della base $C_{13}H_{17}N$. Non lo avemmo puro, ma lo considerammo tuttavia come un N-acetilderivato, perchè veniva assai facilmente idrolizzato dalla potassa alcoolica ripristinando la base.

Malgrado le difficoltà che si affacciavano, lo studio di questo derivato non poteva essere pretermesso ed infatti fu da me ripreso. L'esito non ha corrisposto alle speranze, tuttavia, sono degni di menzione i fatti su di esso osservati.

a) Preparazione e proprietà dell'acetilderivato.

La preparazione di esso fu effettuata partendo dalla ββ-*dietil-α-metilindolenina pura.*

Si scaldano gr. 5 di base, gr. 10 di acetato sodico fuso di re-

[1] Gazz. Chim. It. 27, I, 898.

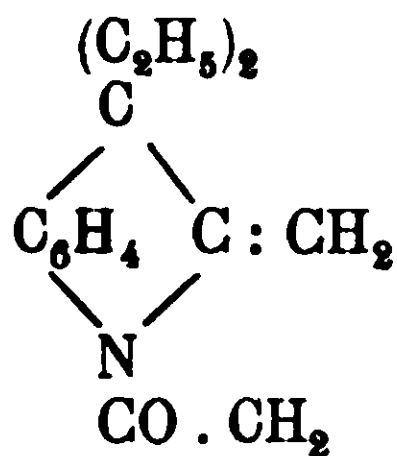
cente e gr. 30 di anidride acetica, in corrente secca di anidride carbonica, per quattro ore, a ricadere, con bagno ad olio, la temperatura del quale si mantiene a 150°. Dal prodotto conseguentemente raffreddato in corrente di anidride carbonica come sopra, si scaccia l'eccesso di anidride acetica distillando nel vuoto a bagno maria. Il residuo che resta nel pallone si diluisce con acqua, si alcalinizza facendolo digerire con carbonato sodico, e si estrae quindi con etere. L'estratto etereo, seccato, con carbonato potassico calcinato, lascia per concentrazione con olio in cui non si rileva affatto l'odore della base. Distillato nel vuoto bolle assai male. Passa tra 170° e 190° a 25 mm., il termometro però accenna per qualche tempo a rimanere costante tra 185-187°.

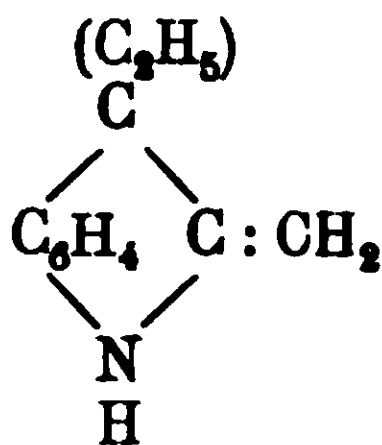
La distillazione però decompone in parte il prodotto, cosicchè resta nel palloncino da distillazione un residuo pecioso non volatile.

Fallito il tentativo di averlo puro per distillazione ho tentato di convertirlo in derivati cristallizzabili, ma senza frutto.

Il distillato ha odore della base e l'acido picrico ne precipita il picrato fusibile a 189-90° in quantità così grande da lasciare il sospetto che non solo la base sia contenuta in esso come impurità, ma ancora che questo reattivo la tolga al derivato stesso.

Non insisto perciò nè sulla composizione, nè sulla sua costituzione, ed accenno soltanto che se questo corpo è un acetilderivato, dovrebbe avere la formola

$$\begin{array}{ccc} & (C_2H_5)_2 & \\ & C & \\ / & & \backslash \\ C_6H_4 & & C : CH_2 \\ \backslash & & / \\ & N & \\ & CO \,.\, CH_2 & \end{array}$$

facendolo derivare dalla forma tautomera

$$\begin{array}{ccc} & (C_2H_5) & \\ & C & \\ / & & \backslash \\ C_6H_4 & & C : CH_2 \\ \backslash & & / \\ & N & \\ & H & \end{array}$$

della ββ-*dietil-α-metilindolenina*, la quale se sarebbe appoggiata dal fatto che questa base ad alta temperatura (sopra 140°) reagisce col fenilisocianato, e dalla esistenza di un benzoilderivato con proprietà di un etere dell'immino [1], è poco concordante colla stabilità che quest'ultimo e l'acetilderivato stesso posseggono di fronte al permanganato.

Il corpo qui sopra descritto viene scisso con una certa difficoltà dalla potassa acquosa, assai facilmente dalla potassa alcoolica. È solubile negli acidi discretamente concentrati e non nei diluiti.

b) Riscaldamento dell'acetilderivato in tubo chiuso; sua trasformazione in derivato chetonico.

Grammi quattro del prodotto distillato furono chiusi in due tubi con grammi cinquanta di anidride acetica, e furono scaldati per due ore a 180° e per le successive sei a 200°.

Questa temperatura non si deve oltrepassare, altrimenti il prodotto si resinifica totalmente. Il contenuto dei tubi viene versato in palloncino coll'aiuto di acido acetico. Esso è bruno per resina e per sostanza carbonizzata. Da esso venne ricuperata l'anidride acetica in eccesso per distillazione nel vuoto; ed il residuo venne digerito con carbonato sodico fino a neutralità.

L'etere ne estrasse quasi tutto il prodotto. L'estratto etereo, seccato con carbonato di potassa, calcinato, dopo eliminazione del solvente, venne distillato nel vuoto e a 18 mm. di pressione frazionato in due porzioni press'a poco uguali bollenti l'una a 170-180°, l'altra 180-190°. L'ultima porzione durante la notte separò dei cristalli, coi quali seminata la prima parve anch'essa disporsi alla cristallizzazione.

Prevedendo che questo distillato era un miscuglio dell'acetilderivato inalterato e dell'acetilderivato chetonico che non doveva alterarsi colla potassa alcoolica, per operarne più facilmente la separazione, esso fu assoggettato ad un trattamento preventivo, bollendolo per 4 ore con 50 ccm. di potassa alcoolica al 10 %; l'N-acetilderivato venne così saponificato dando la base.

Per separarla dall'acetilderivato chetonico e per avere quest'ul-

[1] Ciamician e Plancher, Gazz. Chim. Ital., 27, I, 400.

timo abbastanza puro ed incoloro si distilla al vapor d'acqua raccogliendolo in piccole bevute numerate. Nelle prime passò quasi esclusivamente della ββ-*dietil-α-metilindolenina*, le ultime raffreddate diedero dei cristalli coi quali venne seminato l'olio che galleggiava sulle altre bevute che vennero raffreddate con acqua ghiacciata. Dopo alcune ore il prodotto di alcune bevute era completamente cristallino, e ad esso fu unito il prodotto di altre bevute in cui il corpo solido era in prevalenza e fu filtrato e spremuto su piastrina coll'aiuto della pompa aspirante.

Il filtrato e il contenuto delle prime bevute fu di nuovo assoggettato al suddetto frazionamento.

Il prodotto solido, ricavato dà queste operazioni, ancora greggio e intriso alquanto di base oleosa pesava circa 1,3 grammi.

Seccato nel vuoto, fu cristallizzato a più riprese dall'etere di petrolio e si depose in bei cristalli incolori e trasparenti, che dopo parecchi cristallizzazioni fusero 113-114°.

All'analisi diedero dei numeri che corrispondono alla formola

$$C_{13}H_{17}N \cdot COCH_3$$

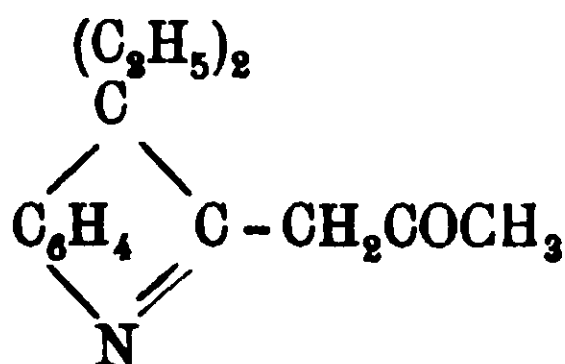
Infatti :

Gr. 0,1742 di sostanza fornirono gr. 0,5049 di CO_2 e gr. 1,332 di H_2O.

In 100 parti :

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{19}ON$
C	79,04	78,60
H	8,55	8,29

Questo acetilderivato ha le proprietà di un derivato chetonico, ad esso si potrebbe dare la formola

```
      (C2H5)2
        C
       / \
   C6H4   C-CH2COCH3
       \ //
        N
```

Essa però non è certa ed anzi io la dò con riserva come quella del suo isomero N-acetilderivato.

Esso non viene saponificato dalla potassa alcoolica; ma bollito invece con acido cloridrico diluito cede la *ββ-dietil-α-metilindolenina* riconoscibile al suo odore e a mezzo del suo picrato.

Fu studiato cristallograficamente dal Dr. Boeris, alla cortesia del quale debbo i seguenti dati:

Sistema cristallino: triclino

$$a : b : c = 1,080084 : 1 : 0,73202$$
$$\alpha = 83^0,28'$$
$$\beta = 102,13$$
$$\gamma = 98,54.$$

Forme osservate: {100}, {110}, {210}, {010}, {1$\bar{1}$0}, {001}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{1}$11}

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati	N.
(100) : (001)	78°,24′ — 78°,48′	78°,36′	78°,36′	8
(001) : ($\bar{1}$01)	37, 22 — 37, 52	37, 39	*	8
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00)	63, 37 — 63, 55	63, 45	*	8
(1$\bar{1}$0) : (001)	77, 39 — 78, 8	77, 45	77, 48	8
(001) : ($\bar{1}$11)	47, 54 — 48, 30	48, 20	*	8
($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$10)	53, 59 — 54, 13	53, 52	*	8
(010) : ($\bar{1}$11)	62, 45 — 63, 19	63, 0	63, 2	8
($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$01)	35, 51 — 36, 25	36, 12	*	8
($\bar{1}$01) : (0$\bar{1}$0)	81, 17 — 81, 29	81, 22	80, 45	3
(010) : (110)		39, 40	39, 36	1
(110) : (100)	42, 25 — 42, 59	42, 42	42, 40	5
(110) : (210)	16, 24 — 16, 30	16, 27	16, 29	2
(210) : (100)	26, 7 — 26, 27	26, 17	26, 11	2

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati	N.
(100) : $(1\bar{1}0)$	50°,38′ — 51°,14′	50°,52′	50°,53′	8
$(1\bar{1}0)$: $(0\bar{1}0)$		46, 49	46, 51	1
(210) : (001)	82, 25 — 82, 39	82, 32	82, 33	4
(210) : $(\bar{1}01)$	116, 8 — 116, 23	116, 14	116, 14	4
(210) : $(\bar{1}11)$	93, 49 — 93, 58	93, 54	93, 45	4
(110) : (001)	85, 51 — 86, 12	86, 20	86, 0	8
(110) : $(\bar{1}01)$	112, 49 — 113, 19	112, 59	112, 49	12
(110) : $(\bar{1}11)$	83, 46 — 84, 11	83, 55	83, 59	12
$(\bar{1}10)$: $(\bar{1}01)$	78, 18 — 78, 45	78, 34	78, 28	12
(001) : (010)	94, 29 — 94, 53	94. 47	94, 49	8

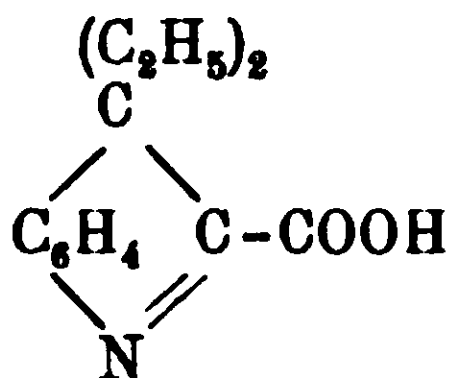
Questi due derivati e in generale gli acilderivati di queste basi e delle loro omologhe, richiedono ancora uno studio più profondo, giacchè la loro costituzione, anche in base alle ultime formolo proposte per questi alcaloidi indolici, sollieva ancora giuste obbiezioni.

IV.

Ossidazione della dietilmetilindolenina con permanganato potassico.

---

a) Acido ββ-dietilindolenil-α-carbonico.

$$
\begin{array}{c}
(C_2H_5)_2 \\
C \\
\diagup \quad \diagdown \\
C_6H_4 \quad C-COOH \\
\diagdown \quad /\!\!/ \\
N
\end{array}
$$

Grammi 2,5 di base furono scaldati, a bagno maria con refrigerante a riflusso, con gr. 17 di camaleonte sciolti in 350 ccm. di acqua. Dopo 4 ore tutto il permanganato era ridotto. Siccome però ancora un po' di base era rimasta inalterata e si rivelava col suo odore canforico caratteristico, si aggiunse ancora del permanganato (grammi 4) a piccole porzioni fino a colorazione persistente scomparsa dell'odore canforico.

A questo punto fu inviata nel pallone una corrente di vapor d'acqua per trasportare i prodotti non acidi e volatili della reazione. Passarono nel primo distillato solo poche goccie oleose che in seguito diedero dei cristalli, ma in così piccola quantità da non prestarsi ad essere studiati.

La soluzione ancora bollente fu separata dall'idrato di biossido di manganese, mediante filtrazione, e il precipitato fu lavato a più riprese bollendolo con acqua.

Il filtrato e le acque di lavaggio riunite e saturate con acido carbonico, furono concentrate nel vuoto sul bagno maria fino a 50 ccm. circa, e previa filtrazione e raffreddamento fu trattato con acido solforico diluito, goccia a goccia, ed in leggero eccesso. Precipitarono dei fiocchi appena gialli che in seguito si raggrumarono in ganglii bei duri. Il liquido rimasto lattiginoso dopo tre ore depositò dei bellissimi aghi incolori. Tutto il prodotto raccolto alla pompa e seccato pesava gr. 1,50.

Onde purificarlo fu ridisciolto in carbonato sodico al 10 $^0/_0$ e coa

precauzione diluito fino a che non s'intorbidava più per ulteriore diluzione. Indi filtrato, venne precipitato l'acido con acido solforico diluito; esso si separò in una massa pastosa bianca che tosto cristallizzò completamente. Essa venne raccolta e lavata su filtro alla pompa e quindi polverizzata e seccata nel vuoto.

Cristallizza dall'etere petrolico in finissimi aghi che occupano tutto il solvente. Fonde a 125° svolgendo anidride carbonica.

All'analisi ha dato numeri che concordano colla formola:

$$C_{13}H_{15}NO_2$$

Infatti:

Gr. 0,2388 di sostanza diedero gr. 0,6315 di CO_2 e gr. 0,1522 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{15}NO_2$
C	72,12	71,89
H	7,08	6,91

Arrossa la tintura di tornasole, decompone a freddo i carbonati.

È solubile, in alcool, in benzolo, poco in acqua; nell'etere di petrolio è solubile discretamente a caldo, assai poco a freddo. È solubile in etere.

Gli acidi concentrati lo sciolgono e l'acqua lo riprecipita da queste soluzioni.

Scaldandolo per lungo tempo si altera, sia in soluzione acquosa, che di solventi anidri. Scaldato su lamina di platino svolge un odore pungente e rinfrescante che però assomiglia anche un poco a quello dello zafferano.

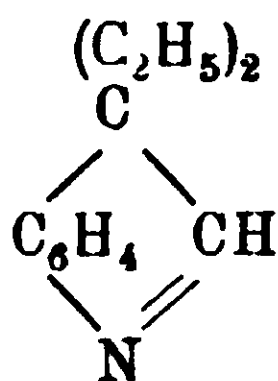
All'aria non si altera. Il campione che fu analizzato si conserva bel bianco anche ora dopo molti mesi dalla sua preparazione. Il permanganato non l'intacca e neppure cogli altri ossidanti sono riuscito ad averne un prodotto caratteristico.

Le acque acide da cui fu separato, concentrate ulteriormente ed estratte con etere una decina di volte cedettero al solvente ancora piccole quantità di prodotti acidi; il residuo etereo che odora di acido acetico, per scacciare quest'ultimo, viene ripetuta-

mente diluito e svaporato a bagno maria, in capsula di vetro. Resta così una massa gommosa che odora di acido pirotartrico, che sciolta in etere di petrolio bollente, per raffreddamento dà oltre agli aghetti sopradescritti qualche cristallino colorato in giallo e più voluminoso in forma di prismi troncati, di proprietà acida, che fonde così greggio a 137°. La sua quantità è piccolissima ed io non l'ho studiato. (Potrebbe anche darsi che fosse l'acido *o-amido-benzoico* che dovrebbe fondere a 145°).

La costituzione dell'acido $C_{13}H_{15}NO_2$ fusibile a 125° è determinata dai fatti che verrò esponendo. Esso è il primo acido con nucleo indoleninico.

b) Distillazione dell'acido dietilindolenilcarbonico.

ββ-*Dietilindolenina* (?).

L'acido fusibile a 125° si scalda in palloncino a distillazione frazionata munito di allunga e raccoglitore mediante il bagno ad olio. A 125° fonde svolgendo anidride carbonica. Si mantenne per una mezz'ora tra 125-150° e quindi si portò a 180° rapidamente. Siccome però non distillava alcun prodotto, al contenuto del palloncino si aggiunsero dei fili di vetro e dopo aver constatato cha non si svolgeva più anidride carbonica, si praticò il vuoto nel palloncino. A 30 mm. passò un prodotto oleoso, mentre la temperatura segnata dal termometro adattato al palloncino rimase costante a 134-135°. Il prodotto distillato è alquanto colorato. È un liquido alquanto mobile che tende però a diventar vischioso ed inspessirsi col tempo, è dotato di deboli proprietà basiche e di un odore pungente zafferanico e alquanto rinfrescante.

Questa base, che risulta dall'acido per semplice eliminazione di anidride carbonica dovrebbe possedere la formola assegnatagli di ββ-dietilindolenina. La sua composizione risulta non dall'analisi diretta della base che non fu eseguita, perchè i calcolati di basi

che differiscono di un metile in questa serie sono così prossimi da lasciar in dubbio, e per non perdere del materiale; ma dall'analisi del suo iodometilato qui sotto descritto.

È dubbio però se essa abbia peso molecolare corrispondente alla formola semplice $C_{12}H_{15}N$ o ad un multiplo di essa. Tanto più che le sue strette relazioni colla base di Brunner [1] che esiste

$$(C_{10}H_{11}N)_3$$

solo allo stato polimerizzato avvalorerebbe l'ultima ipotesi. Propendo però a credere che essa, almeno al momento in cui si ottiene dall'acido, abbia la formola semplice. Ciò starebbe in relazione col suo punto di ebollizione relativamente basso e che sta in serie con quello della dietilmetilindolenina, la quale indubbiamente non è una polimera, con la sua discreta mobilità e coll'ispessimento che subisce in seguito.

Mi sono riservato di chiarire questo punto in seguito e mi sono accontentato di stabilire per via indiretta la sua natura, paragonandola colla base di Brunner e assoggettandola agli stessi trattamenti, a cui quella fu sottoposta.

Due erano le vie che si potevano seguire. O trattare questa base con acqua di bromo e convertirla nel derivato bibromurato del ββ-*dietilindolinone* ancora ignoto, oppure partendo dal suo iodometilato per azione della potassa passare al ββ-*dietil*-N-*metilindolinolo* e da questo con acqua di bromo arrivare al *bibromo*-ββ-*dietil*-N-*metilindolinone* già a me noto e descritto nella 1ª parte di questa memoria.

Ho preferito quest'ultima via.

c) *Azione del ioduro di metile sulla base.*

Il ioduro di metile reagisce assai facilmente con questa base. Si può operare così: Si fa digerire la base a bagno maria, in palloncino adattato a refrigerante ascendente e sotto la pressione di venti a trenta centimetri di mercurio, con un forte eccesso di ioduro di metile. Ad un certo punto avviene bruscamente la rea-

[1] Brunner, Monatsh. Chem. 16, 851; 17, 254.

zione ed il prodotto solido viene proiettato per il palloncino e nella canna del refrigerante.

Si protrae il riscaldamento ancora per una ventina di minuti per completare la reazione ed infine si scaccia il ioduro di metile che non ha reagito, ridistillandolo via.

Il prodotto si purifica lavandolo prima con poco alcool assoluto e macinandolo con bacchetta di vetro, in seguito cristallizzandolo dallo stesso solvente bollente, a più riprese.

Cristallizza per raffreddamento in cristalli ben conformati e sviluppati di aspetto tetraedrico fusibili con decomposizione a 132° ed incolori.

All'analisi ha dato numeri che concordano con quelli chiesti dalla formola

$$C_{12}H_{15}N \, . \, CH_3I$$

e stabiliscono la composizione della base, qual'è richiesta dalla formola

$$C_{12}H_{15}N$$

Iofatti:

Gr. 0,3509 di sostanza diedero gr. 0,6382 di CO_2 e gr. 0,1858 di H_2O.

In 100 parti:

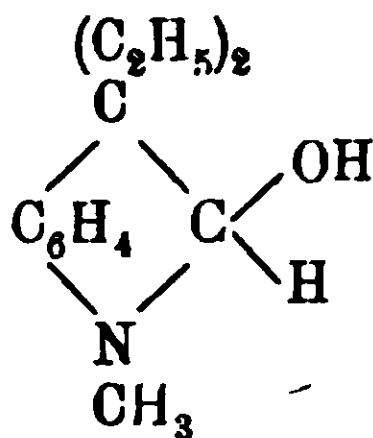
	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{18}NI$
C	49,62	49,52
H	5,87	5,71

Questo iodometilato è poco stabile all'aria e facilmente ingiallisce. Bollito con acqua si decompone emanando tosto odore indolico e vapori che arrossano il fuscello d'abete intriso nell'acido cloridrico, e lasciando un residuo resinoso giallo o bruno insolubile negli acidi.

Pel modo con cui si forma questo sale, che non ha le proprietà ammoniche dei veri iodometilati, assomiglia ai iodometilati di piridina e di chinolina colle quali ha di comune anche la sua decomponibilità per mezzo degli alcali. Sopratutto però esso assomiglia a quello ottenuto dalla base succitata di Brunner.

d) *Azione della potassa sul iodometilato precedente.*

ββ-*Dietil-N-metilindolinolo.*

$$
\begin{array}{c}
(C_2H_5)_2 \\
C \\
\diagup \quad \diagdown \\
C_6H_4 \qquad C\!\!<\!\!{}^{OH}_{H} \\
\diagdown \quad \diagup \\
N \\
CH_3
\end{array}
$$

Il iodometilato fusibile a 132° fu sciolto in acqua agitandolo in imbuto a robinetto, e venne addizionato di potassa acquosa fino a reazione alcalina. Se ne liberò una base oleosa incolora, solubile nell'etere, che venne estratta a mezzo di questo solvente. L'estratto etereo venne seccato con potassa fusa e lasciò per distillazione un residuo gelatinoso incoloro, che dopo due giorni di permanenza nel vuoto secco, ad una temperatura relativamente bassa cristallizzò, in una massa trasparente.

Essa venne purificata sciogliendola in etere di petrolio bollente, dal quale cristallizza, se abbastanza concentrato in bei cristalli incolori e trasparenti della consistenza della stearina; che dopo ripetute cristallizzazioni fondono a 55°.

All'analisi ha dato il seguente risultato:

Gr. 0,1802 di sostanza diedero gr. 5023 di CO_2 [1].

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{19}NO$
C	76,16	76,10
H	—	9,32

Questo corpo è una debole base. E dotato di un odore pungente come quello della senape ed eccita fortemente lo sternuto. Non è solubile che assai poco nell'acqua, è solubile invece in etere, alcool, benzolo, etere acetico e un pò meno in etere di petrolio.

All'aria umida specialmente in presenza di vapori acidi si altera

[1] L'acqua fu perduta per rottura dell'apparecchio.

facilmente ed i cristalli si trasformano in una massa gelatinosa gialliccia.

Sciolto in acido cloridrico concentrato e scaldato leggermente dà una resina gialliccia insolubile negli acidi ed emana odore indolieo.

Con acido solforico concentrato e qualche cristallino di bicromato potassico dà una colorazione rosso viva assai intensa.

Con cloruro mercurico dà un bel composto cristallino che fonde verso 118°, ed è solubile nell'acqua bollente. Bollendolo per un poco si altera e dà una colorazione rosa, e produzione di resina.

Tutte queste proprietà fanno perfetto riscontro a quelle scoperte dal Brunner nel trimetilindolinolo, quindi il corpo in questione è da ritenersi senza dubbio per l'omologo superiore di quello, cioè *dietilmetilindolinolo*; ciò viene accertato anche dalla sua formazione. Come il primo si ingenera per l'azione della potassa dal iodometilato della base $(C_{10}H_{11}N)_3$ così questo si forma dal iodometilato della base suddescritta.

Mediante acqua di bromo questo derivato come quello di Brunner, subisce l'ossidazione a indolinone, e conseguente bromurazione. Questa operazione si eseguisce come la bromurazione del ββ-*dietil-N-metilindolinone* e conduce allo stesso derivato; il *bibromo*-ββ-*dietil-N-metil ndolinone* fusibile a 92-93°. Si forma però in questo caso una quantità non lieve di resina giallo rossastra, per modo che il prodotto che si ritira dall'azione dell'acqua di bromo resta pastoso e vano riuscì il tentativo di purificarlo come nella prima sua preparazione, per cristallizzazione dall'acido acetico diluito. Allo scopo si arriva invece seccandolo meglio che si può nel vuoto e sciogliendolo in poco etere acetico bollente. Col raffreddamento e con parziale evaporazione del solvente insieme ad un pò di resina, si separano dei bei cristalli che pel loro volume notevole si estraggono meccanicamente, si ripuliscono con carta da filtro e si spremono. Ricristallizzati da questo solvente possono in seguito purificarsi completamente cristallizzandoli dall'acido acetico diluito. Il loro punto di fusione fu trovato a 92-93° come s'è detto.

A riprova che l'acqua di bromo aveva convertito il *dietil-metilindolinolo* nel derivato bibromurato del *dietil-metilindolinone*, ho fatto confrontare cristallograficamente il prodotto qui ottenuto con quello più sopra descritto ed ottenuto dalla ββ-*dietil*-N-*metil-α-metilenindolina*.

L'identità risulta da queste misure eseguite dal Dr. Boeris.

In questo specchietto sono messe a raffronto le medie delle osservazioni ottenute da questo derivato (I) con quelle dei cristalli della 1ª preparazione (II) sopra accennata.

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie I.	Medie II.	N.
(110) : (1$\bar{1}$0)	49°,20′ — 49°,22′	49°,21′	49°,19′	2
(111) : (001)	73, 2 — 73, 29	73, 16	73, 15	6
(111) : (1$\bar{1}$1)	47, 7 — 47, 11	47, 9	47, 12	2
(111) : ($\bar{1}$11)	121, 0 — 121, 2	121, 1	121, 7	2
(001) : (021)	70, 2 — 70, 11	70, 6	70, 10	4

Per questa serie di trasformazioni resta adunque provato che la base $C_{13}H_{17}N$ dà per ossidazione l'acido ββ-*dietilindolenin-α-carbonico*.

V.

Ossidazione con permanganato della ββ-*dietil-α-metil-indolina* e della ββ-*α-trimetil-indolina*.

Visto il risultato dell'ossidazione della base $C_{13}H_{17}N$, era interessante studiare quella del suo prodotto di riduzione $C_{13}H_{19}N$.

Siccome essa non è stabile al permanganato a freddo era lecito sperare che con questo reattivo perdesse due atomi di idrogeno rigenerando la base $C_{13}H_{17}N$, e che a questo stadio la ossidazione si arrestasse. In tal modo si sarebbe stabilito che la base $C_{13}H_{17}N$ e la base idrogenata hanno la stessa struttura nucleare, non potendosi, pei fatti fin'ora conosciuti ammettere, che per questa via possa avvenire un allargamento del nucleo o viceversa. Tanto più che questo si poteva mettere in relazione con quanto è stato detto più sopra sui rapporti tra la base $C_{13}H_{17}N$, che è la prima base

ben conosciuta che non abbia l'azoto impegnato con alchili, e le altre basi terziarie e trarne come legittima conseguenza che queste, quella ed i loro rispettivi derivati idrogenati contengono un nucleo azotato collo stesso numero di atomi.

Oltrecciò come abbiamo detto questo fatto, se realizzato, spianava la via alla preparazione di tante altre basi simili a quella qui studiata; conseguendo lo scopo di studiare a fondo anche questa serie come quella delle basi terziarie, colle quali benchè affini presentano notevoli differenze di comportamento e di caratteristiche.

Questo programma venne di fatto realizzato, e si potè a mezzo del camaleonte a freddo convertire l'alcaloide idrogenato $C_{13}H_{19}N$ (= dietilmetilindolina) nella indolenina corrispondente $C_{13}H_{17}N$ o dietilmetilindolenina; e applicando questo stesso trattamento alla ββ-*α-trimetilindolina* arrivare ad una base fin'ora sconosciuta, omologa della $C_{13}H_{17}N$, la ββ-*α-trimetilindolenina*, le di cui proprietà s'uguagliano in modo sorprendente a quelle della prima; cosicchè ora si può fuor di ogni dubbio ritenere che anche un'altra base ottenuta dal dimetilnaftindolo, dallo scopritore di questi alcaloidi, e che la proprietà di non arrossare all'aria, [1] appartiene alla categoria delle *indolenine*.

La proprietà di arrossare resta quindi propria delle basi torziarie provenienti dagli indoli, che posseggono un metilene nella posizione *α*.

a) Ossidazione della ββ-dietil-*α*-metilindolina.

Ho sciolto gr. 1,90 del cloridrato di questa base fus. a 217° [2] in 50 ccm. di acqua ed ho aggiunto 50 ccm. di potassa al 50 %. A questa miscela addizionata in abbondanza di pezzetti di ghiaccio, ho aggiunto agitando, del permaogato potassico in soluzione acquosa al 2 %, a piccole porzioni e fino a persistenza della colorazione violetta (150 ccm. di soluzione bastarono).

Alla fine dell'operazione il suo esito era reso manifesto dall'odore canforico proprio della dietilmetilindolenina.

Il prodotto venne estratto con etere. Il residuo etereo fu quindi

(1) E. Fischer e Steche, Ann. Chem. 242. 265.

(2) Ciamician e Planeber, Gazz. Chim. Ital., 27, I, 404.

trattato con un lieve eccesso di acido picrico in soluzione alcoolica, e portato all'ebullizione. Si separarono per raffreddamento dei cristalli aghiformi giallo verdastri insieme ad una resina verde, che stenta assai ad essere eliminata per cristallizzazioni. Allora scacciai l'alcool dal prodotto e dopo avere alcalinizzato con carbonato sodico il residuo lo distillai al vapor d'acqua.

Il prodotto oleoso che passa nel distillato ha tutte le proprietà esteriori e l'odore della ββ-dietil-α-metilindolenina.

Picrato. Il distillato reso leggermente acido con acido cloridrico trattato con soluzione acquosa di acido picrico, abbandonò un picrato, che cristallizzato dall'alcool bollente si depositò in aghi giallo chiari fusibili a 189-190°, e che come si riconosce da queste sue proprietà altro non è se non il picrato della base $C_{13}H_{17}N$ (1). Il rendimento è buono.

b) Ossidazione della ββ-α-trimetilindolina.

L'ossidazione di questa base fu fatta in modo identico a quella della base precedente, partendo dal suo cloridrato fus. a 198-199° (2). Il rendimento in questo caso non è molto buono, e si forma maggior quantità di resina. La base che se ne separa ha odore di zafferano, è più leggera dell'acqua, non si colora affatto all'aria, e come lo dimostra la sua preparazione è stabile a freddo al permanganato.

Picrato. Esso si prepara in soluzione alcoolica. Si separa in forma di aghetti giallo chiari, poco solubili in alcool a freddo, nell'aspetto somigliantissimi al picrato precedente, che dopo alcune cristallizzazioni nello stesso mezzo fondono a 157-158°.

Esso servì a stabilire la composizione della base ottenuta giacchè

$$C_{11}H_{13}N$$

la sua analisi ha dato numeri che corrispondono alla formola

$$C_{11}H_{13}N \, . \, C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

(1) Gazz. Chim. Ital., 27, I, 399.
(2) A. Ferratini, Ibidem. 23, II, 115.

Infatti:

Gr. 0.2471 di sostanza diedero gr. 0,4752 di CO_2 e gr. 0,0939 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{16}N_4O_7$
C	52,44	52,58
H	4,22	4,12

Per analogia alla precedente, la base qui ottenuta è la ββ-*α-trimetilindolenina*. Essa si trova con certezza, tra i prodotti della metiiazione del metilchetolo, come prodotto secondario. Infatti le soluzioni metiliche, dalle quali fu separato il iodidrato di ββ-N-*tri-metil-α-metilenindolina* (= trimetildiidrochinolina) alcalinizzate emanano un forte odore di zafferano; ed E. Fischer separò da esse mediante l'acido nitroso un nitroso derivato che ridotto dà una base secondaria [1].

Rimando ad altre memorie la descrizione delle altre ricerche da me compiute in questo campo e mi riservo di continuare lo studio delle sostanze descritte in questa memoria nel prossimo anno.

Bologna. Istituto Chimico della R. Università.

---

[1] Ann. Chem. 242, 858.

II.

Ricerche sull'azione dei ioduri alcoolici sugli indoli.

SULLA β-ETIL-β-N-DIMETIL-α-METILENINDOLINA.

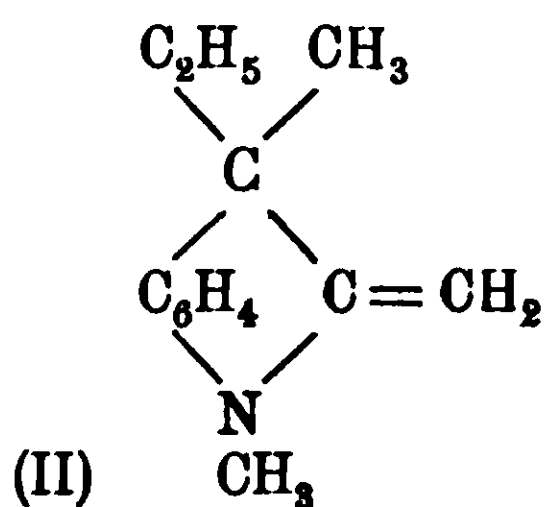
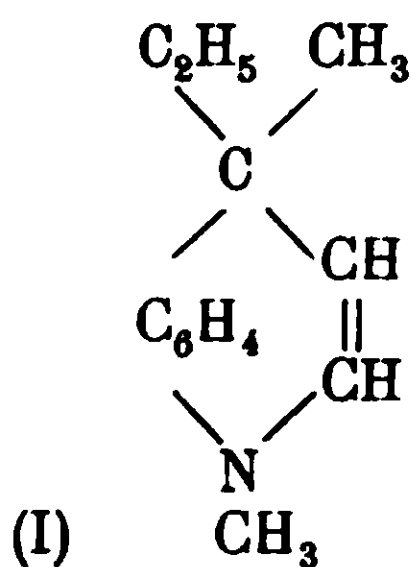
Memoria di G. PLANCHER.

(*Giunta il 7 ottobre 1898*)

Ciamician e Boeris ([1]) hanno dimostrato che quando il β-α-N-trimetilindolo reagisce col ioduro di etile origina una base terziaria

$$C_{13}H_{17}N$$

alla quale secondo le idee d'allora spettava la prima di queste formole e secondo quelle d'adesso la seconda

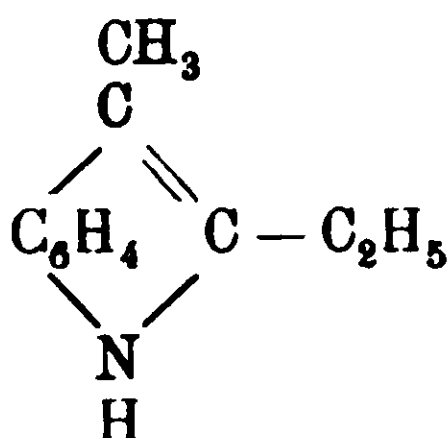
```
 C2H5  CH3                     C2H5  CH3
    \ /                           \ /
     C                             C
    / \                           / \
       CH                  C6H4    C = CH2
C6H4   ||                     \   /
       CH                      N
    \ /                  (II)  CH3
     N
(I)  CH3
```

ed i nomi rispettivi di *γ-etil-γ-N-dimetildiidrochinolina* e *β-etil-β-N-dimetil-α-metilenindolina*.

Essendomi riuscito di poter dimostrare che il prodotto indolieo dell'etilazione del metilchetolo è l'*α-metil-β-etilindolo*, mi parve conveniente ripetere su di esso l'azione del ioduro di metile già praticata da Fischer ([2]), onde vedere se il prodotto che si ottiene è identico alla base di Ciamician e Boeris, come deve essere se le nostre idee sull'alchilazione degli indoli sono giuste.

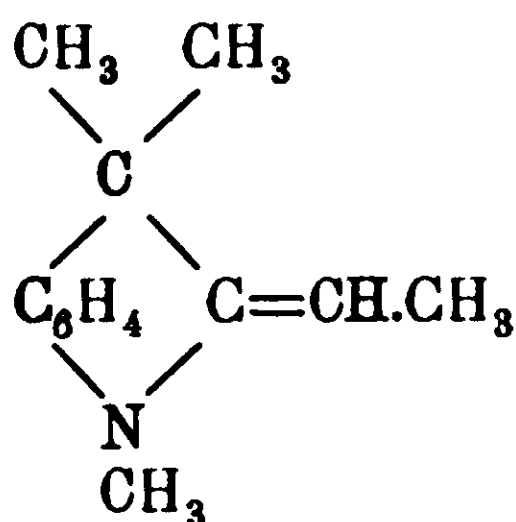
([1]) Gazz. Chim. Ital. 27, I, 88.
([2]) Ann. Chem. 242, 368.

I fatti hanno corrisposto alle aspettative e l'identità dei prodotti fu constatata sia a mezzo della loro osservazione che per quella dei suoi derivati.

Più che la influenza della natura del ioduro alcoolico impiegato, eulla reazione, mi premeva di studiare quella dell'alchile attaccato al nucleo azotato dell'indolo; epperò mi sarebbe tornato molto utile confrontare il comportamento del metil-etilindolo sovraccennato con quello del sno isomero

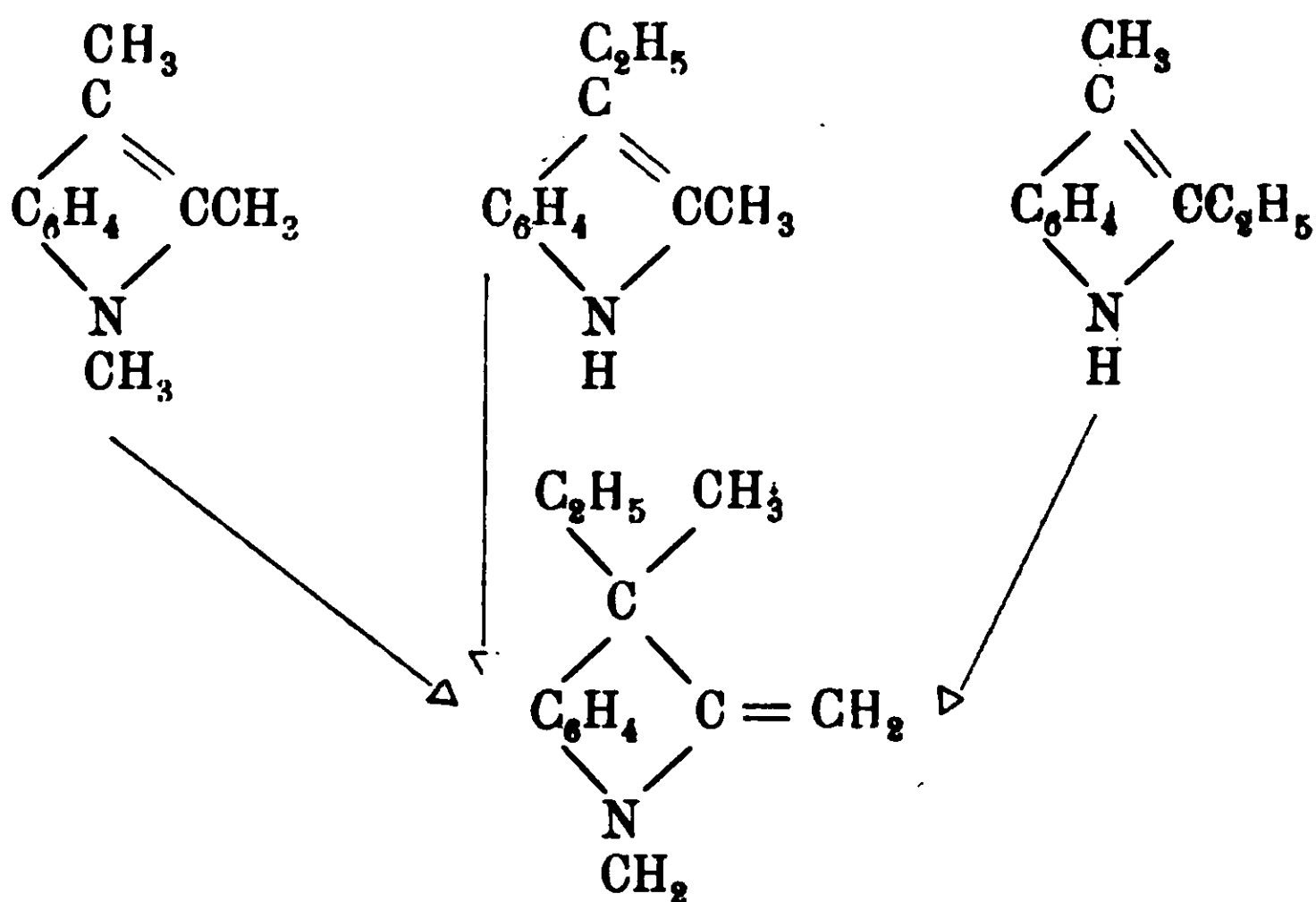
```
      CH3
      C
     / \\
 C6H4   C — C2H5
     \ /
      N
      H
```

α-etil-β-metilindolo, e siccome non era conosciuto lo preparai. — Esso si forma, come era difatti da attendersi, condensando con cloruro di zinco anidro il fenilidrazone del dietilchetone.

Se la reazione andava come in tutti gli altri casi era da aspettarsi che per aziône del ioduro di metile su quest'ultimo indolo si formasse la seguente base:

```
     CH3  CH3
       \ /
        C
       / \
   C6H4   C=CH.CH3
       \ /
        N
       CH3
```

N-ββ-*trimetil-α-etilidenindolina*, identica cioè a quella [1] ottenuta da Piccinini metilando la N-ββ-*trimetil-α-metilenindolina*, alla quale tale formola appartiene.

Ben altro invece fu l'esito. Sottoposto l'*α-etil-β-metilindolo* all'azione del ioduro di metile ottenni una base che è identica a quella di Ciamician e Boeris e per conseguenza anche a quella ottenuta dal suo isomero.

(1) Gazz. Chim. Ital. 28, I, 191.

La *β-etil-N-β-dimetil-α-metilenindolina* si origina adunque per tre diverse vie, così:

Un tal fatto non si spiega facilmente, e bisogna ammettere cbe nell'ultimo modo di formazione della base il gruppo etilico emigri dalla posizione α nella posizione β.

Che gli indoli impiegati abbiano realmente la costituzione che loro viene attribuita è cosa posta fuori d'ogni dubbio. Giacchè, lasciando a parte il trimetilindolo che non può aver altra formola, il primo dei due isomeri *etilmetilindoli* fu ottenuto da Fischer condensando col cloruro di zinco il fenilidrazone del metilpropilchetone; non può come è chiaro, avere che o la formola che gli si dà o quella di *α-propilindolo.* Fischer lo ritenne α-metil-β-etilindolo, perchè nelle condensazioni indoliche, quando attaccati al carbonio chetonico si trovano un CH_3 ed un CH_2 — R la condensazione avviene di preferenza dalla parte del CH_2. I fatti osservati da me e che verranno descritti in questa memoria parlano anch' essi in favore della costituzione datagli da Fischer.

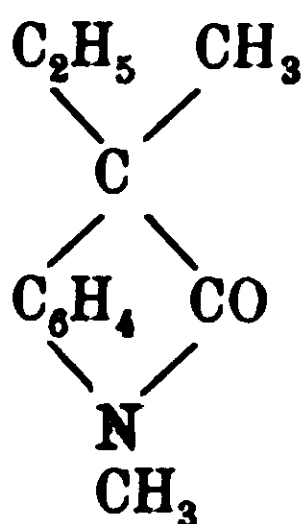
Si osserva, cioè, ogni qual volta si fa agire un ioduro alcoolico sopra un indolo e si arriva ad una base N-alchilata, senza eccezioni ed indipendentemente dalle formolo, che vengono assunti tanti alchili, quanti ne occorrono per completare la sostituzione degli atomi di idrogeno indolici, più uno.

Così il trimetilindolo che ha tutti gli idrogeni sostituiti assume un solo metile ed un solo etile, il dimetilindolo due, il metilcbetolo tre, lo scatolo tre e l'indolo quattro.

Se l'indolo in questione fosse *α-propilindolo* dovrebbe assumere tre metili, le analisi dimostrano invece che ne assume due soltanto; ond'è, che eliminata perciò questa formola, resta dimostrata vera quella di Fischer; in favore della quale parla anche la formazione dell'indolo predetto per etilazione del metilchetolo.

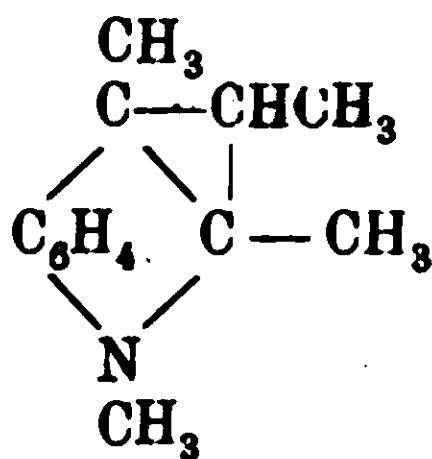
La costituzione poi dell' indolo da me preparato emerge nettamente dalla sintesi. Infatti in causa della struttura simmetrica del dietilchetone la condensazione indolica del suo fenilidrazone non può condurre che ad un solo indolo il β-metil-α-etilindolo.

Che la base ottenuta abbia la costituzione che le si attribuisce lo prova la sua ossidazione a *β-etil-β-N-dimetilindolinone*

$$\begin{array}{ccc} C_2H_5 & & CH_3 \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & C & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ C_6H_4 & & CO \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Ma come ho già detto, tale struttura non rende conto dell'identità del prodotto ottenuto per tre differenti vie se non a patto di ammettere l'emigrazione dell'etile.

Nessuna però delle formolo che sono state proposte per queste basi indolicbe o che si presentano possibili dà ragione di questo fatto eccetto quelle antiche di Ferratini che dovettero essere abbandonate e quella trimetilenica.

In base a quest'ultima l'alcaloide in discorso avrebbe la formola

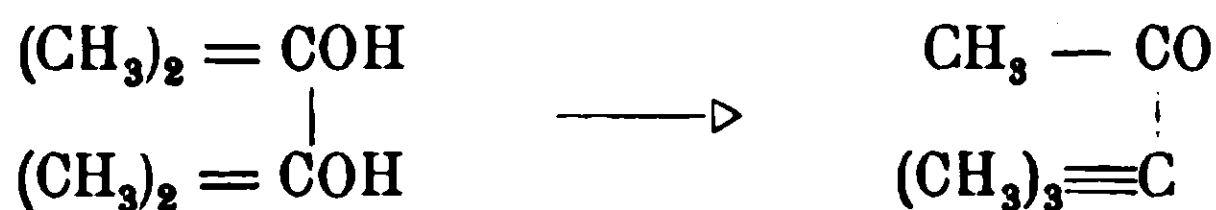
$$\begin{array}{lll} & CH_3 & \\ & C - CHCH_3 & \\ \diagup & \quad \diagdown \quad | & \\ C_6H_4 & \quad C - CH_3 & \\ \diagdown & \quad \diagup & \\ & N & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Un alcaloide di questa formola potrebbe realmente ottenersi da tutti e tre gli indoli sovraccennati, senonchè tale formola non può esser sostenuta.

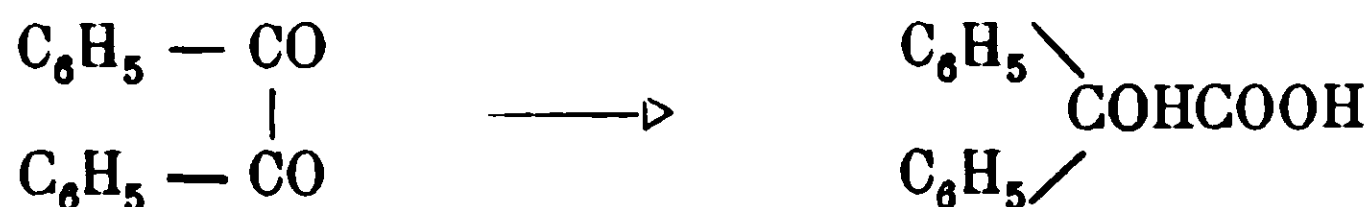
Basta perciò riflettere che assegnando la struttura trimetilenica a questa base, dobbiamo ammetterla anche per le altre sue congeneri e dobbiamo dare precisamente questa formola anche alla sopra citata base di Piccinini, che viceversa non è identica col mio prodotto.

Bisogna quindi ritenere questa la formola data alla base $C_{13}H_{17}N$ e ammettere lo spostamento dell'etile.

Non è certo facile dare una spiegazione di questa reazione in cui sembra quasi che gli alchili assumano, come se fossero liberi quel determinato assetto che per il caso particolare costituisce il loro più stabile aggruppamento, epperciò mi limiterò ad accennare che altri casi sono conosciuti di queste trasposizioni interne delle molecole dovute a migrazioni di radicali, senza che se ne conosca una legge che li determini.

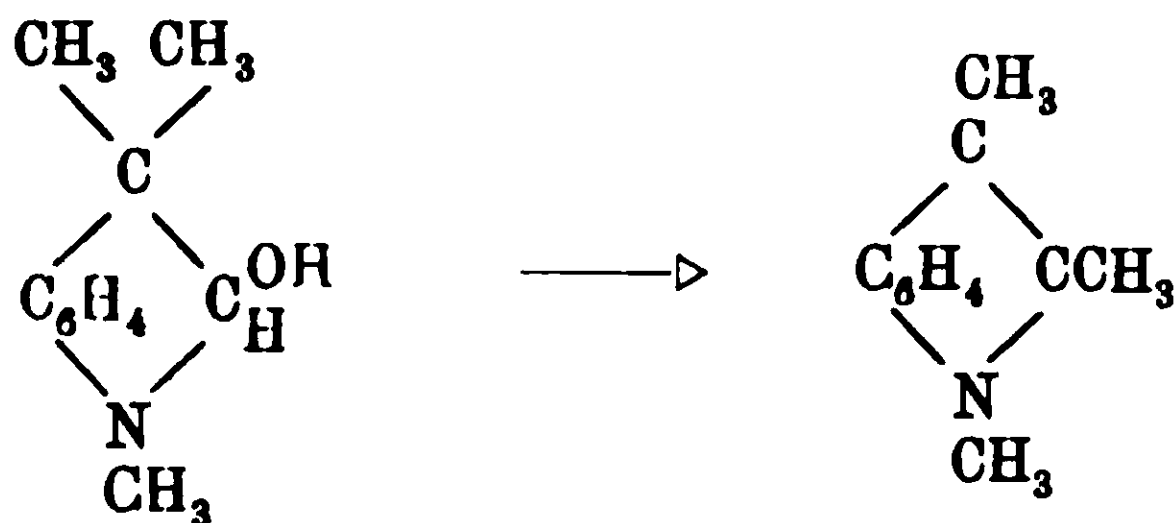
Senza notare i casi importantissimi segnalati nei terpeni e nelle canfore in questi ultimi tempi, perchè non è ancora chiusa la discussione in proposito; ricorderò che il *pinacone* con acido solforico diluito si traspone e perdendo acqua dà la *pinacolina* (¹):

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2 = COH \\ | \\ (CH_3)_2 = COH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 - CO \\ | \\ (CH_3)_3 \equiv C \end{array}$$

che il benzile con potassa alcoolica addiziona gli elementi dell'acqua e dà l'acido benzilico (²):

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - CO \\ | \\ C_6H_5 - CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \diagdown \\ \qquad COHCOOH \\ C_6H_5 \diagup \end{array}$$

che il β-fenilindolo per riscaldamento si trasforma nell'α-fenilindolo in modo quasi quantitativo (³).

E infine la trimetilossindolina di Brunner, secondo le esperienze di questo ricercatore, bollita con acido cloridrico, dà trimetilindolo (⁴)

(¹) Fittig, Ann. Chem. 114, 57.
(²) E. Fischer, Ber. deutsch. chem. Geselsch. 21, 1072.
(³) Klinger, „ „ „ „ 19, 1868.
(⁴) Monatsh Chem. 17, 265.

```
CH3 CH3                           CH3
  \ /                              C
   C                              / \
  / \   OH                       /   \
C6H4  CH          ——▷        C6H4   CCH3
  \  / H                         \   /
   N                              N
  CH3                            CH3
```

Altri casi del genere sono da aspettarsi nelle alchilazioni degli indoli; ed io ne andrò in traccia onde poter vedere se alcuna regolarità esiste nel presentarsi di questi spostamenti.

Azione del ioduro di metile sull'α-metil-β-etilindolo
β-*Etil*-β-*N-dimetil-α-metilenindolina.*

Gr. 8 di indolo, gr. 8 di alcool metilico assoluto e gr. 20 di ioduro di metile furono scaldati in autoclave a 120° per 10 ore. Dopo raffreddamento si rinvenne nell'autoclave un prodotto tutto solido che consta di un ammasso di cristalli aghiformi colorati per iodio in violetto. Scacciato per distillazione a bagno maria il ioduro alcoolico e l'alcool di cui era impregnato il prodotto, esso venne sminuzzato e introdotto in una bevuta, fu bollito a ricadere con poco alcool assoluto. Lasciato raffreddare fu quindi filtrato alla pompa e lavato a più riprese con piccole quantità di alcool assoluto e di etere anidro rimase quasi incoloro e ricristallizzato a più riprese dall'alcool si separò in aghi o piumette incolori ed abbastanza stabili anche alla luce, che fondono a 237° con decomposizione.

Questa operazione eseguita con etilmetilindolo preparato dal metilchetolo, fu ripetuta collo stesso indolo ottenuto per sintesi dal metilpropilchetofenilidrazone. ed ha dato identici risultati.

Questo iodidrato cogli alcali caustici e coi carbonati si decompone e libera una base più leggera dell'acqua, chè arrossa rapidamente all'aria e non è stabile al permanganato. Estratta con etere e seccata con potassa fusa bolle a 245-250° a 750 mm.

Picrato della base. Trattando la base con soluzione alcoolica satura di acido picrico, si separa lentamente un picrato in scagliette giallo-dorate, che cristallizzate dall'alcool fondono a 113-114°. Sono

molto solubili in alcool e precipitano da questo solvente anche per deluzione con etere.

La composizione di questo picrato corrisponde alla formola

$$C_{13}H_{17}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$$

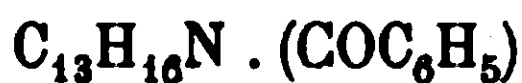
Infatti:

Gr. 0,2231 di sostanza diedero gr. 0,4500 di CO_2 e gr. 0,964 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{19}H_{20}N_4O_7$
C	55,00	54,81
H	4,80	4,81

Benzoilderivato. Questo corpo si prepara agitando in soluzione alcalina di soda al 10 % 1 gr. di base con 6 ccm. di cloruro di benzoile fino a scomparsa dell'odore del reattivo. Sulla fine della reazione il prodotto si presenta cristallizzato. Si estrae con etere, si lava l'estratto etereo con acido cloridrico diluito, onde separarlo da un poco di base sfuggita alla reazione e lo si secca con potassa fusa. Distillando l'etere resta un residuo oleoso che soffregato cristallizza. Si purifica sciogliendolo in etere petrolico bollente, dal quale per raffreddamento si separano dei bei prismi che fondono a 119-120°, ed hanno la composizione che richiede la formola

$$C_{13}H_{16}N . (COC_6H_5)$$

Infatti:

Gr. 0,2133 di sostanza diedero gr. 0,6462 di CO_2 e gr. 0,1438 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato por $C_{20}H_{21}ON$
C	82,53	82,47
H	7,49	7,22

Esso è solubile in tutti i solventi organici e può ottenersi in bei cristalli molto sviluppati dall'etere acetico; nell'etere di petrolio a freddo è pochissimo solubile.

Esso è stabile al permanganato in soluzione alcoolica.

L'analisi del picrato e del benzoilderivato provano che a questa base compete la formola

$$C_{13}H_{17}N\ .$$

Confronto del prodotto ottenuto dall'α-metil-β-etilindolo con quello ottenuto dal trimetilindolo e ioduro di etile.

Ciamician e Boeris danno al iodidrato del loro alcaloide ottenuto per etilazione del trimetilindolo parimenti la formola

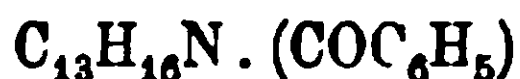
$$C_{13}H_{17}N\ .\ HI$$

se non chè danno per esso un punto di fusione 229^0 alquanto più basso di quello del mio iodidrato. Ora io essendomi potuto procurare del loro prodotto ho potuto constatare che il suo punto di fusione può ancora essere innalzato e mi venne fatto di portarlo sino a 235^0. La differenza quindi tra il punto di fusione del mio 237^0, e del loro preparato 235^0 è affatto piccola ed insignificante, se si pensa che essi non sono punti di fusione, bensì punti di decomposizioni, sui quali ha grande influenza la minima quantità di umidità o di altre sostanze estranee. Tanto più che ho potuto osservare che nè l'uno nè l'altro iodidrato può aversi fusibile ad una temperatura superiore a 232^0 se invece dell'alcool assoluto si adopera nelle cristallizzazioni alcool ordinario; e che una grande influenza sulla purificabilità del prodotto l'hanno la purezza e la secchezza degli indoli, dell'alcool e del ioduro alcoolico impiegati. Debbo quindi imputare il punto di fusione un poco più alto del mio preparato al fatto d'aver impiegato etilmetilindolo purificato a mezzo del suo picrato e recentemente distillato, alcool metilico anidro e ioduro di metile secco.

L'identità dei due prodotti potè tuttavia essere assodata in altro modo.

Benzoilderivato. Un campione di iodidrato preparato da Boeris

e che esisteva in questo laboratorio, proveniente dal trimetilindolo fu decomposto con alcali e ne fu liberata la base, la quale benzoilata come la precedente diede un prodotto in tutto identico al primo preparato, parimente fusibile a 119-120° della composizione

$$C_{13}H_{16}N \, . \, (COC_6H_5)$$

come risulta dalla seguente analisi:
Gr. 0, 2189 di sostanza diedero gr. 0, 6626 di CO_2 e gr. 0, 1468 di H_2O.
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{21}NO$
C	82,55	82,47
H	7,46	7,22

Questo benzoilderivato e quello ottenuto dalla mia base furono affidati per l'esame cristallografico al D.r Boeris, che gentilmente se ne assunse la cura e mi ha comunicato quanto segue:

Benzoiletildimetilmetilenindolina									
da trimetilindolo					da β-etil-α-metilindolo				
Sist.ª crist.º monoclino, $a:b:c = 0,93529:1:0,60169$ $\beta = 89°23'$ Forme osservate: [110] [010] [011]					Sist.ª crist.º monoclino, $a:b:c = 0,93637:1:0,60446$ $\beta = 89°,26'$ Forme osservate: [110] [010] [011]				
Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati	N.	Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati	N.
(110) : (010)	46°39′ — 46°58′	46°55′	*	6	(110) : (010)	46°40′ — 47°27′	46°53′	*	12
(011) : (010)	58 47 — 59 9	58 58	*	10	(011) : (010)	58 40 — 59 5	58 51	*	8
(110) : (011)	68 48 — 69 12	68 58	*	10	(110) : (011)	68 37 — 69 15	68 55	*	10
(011) : ($\bar{1}$10)	69 32 — 70 17	70 0	69°,48′	10	(011) : ($\bar{1}$10)	69 33 — 70 15	69 46	69°,40′	10

Anche l'abito dei cristalli delle due preparazioni è identico, cioè sono allungati secondo l'asse *z*, e identico è pure l'aspetto delle faccie delle tre forme osservate. Sono sempre poco piane e poco atte a buone misure quelle della [110], più perfette e meglio splendenti quelle di [010] e di [011].

Nessuna traccia di sfaldatura.

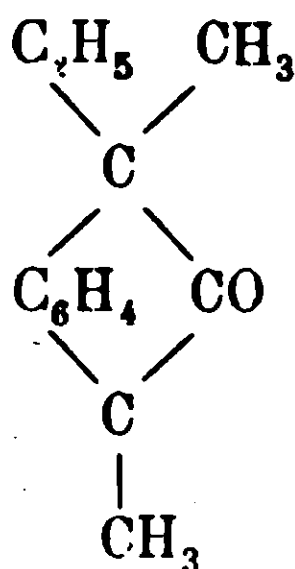
Sulla [010], nei cristalli di entrambe le preparazioni, una direzione di estinzione fa un angolo di circa 56° collo spigolo [001] nell'angolo acuto degli assi cristallografici *a* e *c*.

Questo confronto cristallografico dimostra l'identità dei due benzoilderivati cosicchè resta provata che anche i due alcaloidi dai quali furono preparati sono identici.

Ossidazione della β-etil-β-N-dimetil-α-metilenindolina.

β-*Etil*-β-*N-dimetilindolinone.*

Onde accertarmi che questa base contiene il metile e l'etile attaccati allo stesso atomo di carbonio posto in β l'ho sottoposta all'ossidazione con permanganato alcalino onde averne il corrispondente indolinone. Si formò diffatti come doveva l'indolinone

$$\begin{array}{ccc} C_2H_5 & & CH_3 \\ & \diagdown \diagup & \\ & C & \\ & \diagup \diagdown & \\ C_6H_4 & & CO \\ & \diagdown \diagup & \\ & C & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

L'ossidazione fu condotta nel modo solito:

Gr. 3 di alcaloide, dall'etilmetilchetolo, liberato dal suo iodidrato, vennero emulsionati agitandoli con 25 ccm. di acqua, 25 di potassa al 50 % e pezzetti di ghiaccio in abbondanza, vennero trattati con permanganato in soluzione al 2 %, agitando, finchè la colorazione violetta del reattivo durava alcuni minuti.

Il prodotto fu estratto con etere e da esso fu eliminata la base inalterata trattando il residuo etereo con acido cloridrico concentrato, diluendo con acqua ed estraendo l'indolinone riprecipitatosi, con etere.

Il residuo etereo seccato era costituito da un olio piuttosto denso che dà una colorazione rosso sangue con bicromato e acido solforico concentrato.

Raffreddato divenne più denso e vischioso ma non volle cristallizzare: credo però che operando con maggior quantità di prodotto anche questo indolinone si potrebbe aver solido.

Per determinarne la composizione lo convertii nel derivato bibromurato mediante acqua di bromo, versando la soluzione acetica di indolinone nel reattivo, e ripetendo il trattamento sul prodotto precipitatosi. Il prodotto della bromurazione era solido, ma impigliato di alquanta resina.

Fu cristallizzato ripetutamente dall'acido acetico diluito e fu ottenuto in bei aghi splendenti fusibili a 121-122°.

La loro composizione corrisponde alla formola

$$C_{12}H_{13}NBr_2O$$

Infatti:

Gr. 0,3760 di sostanza diedero gr. 0,5686 di CO_2 e gr. 0,1306 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{13}NBr_2O$
C	41,24	41,49
H	3,92	3,74

Questo bibromoindolinone è assai solubile negli ordinari solventi organici.

Gli acidi concentrati lo sciolgono e l'acqua lo precipita dalle sue soluzioni acide.

Dalla sua analisi risulta stabilita in $C_{12}H_{15}NO$ la formola dello indolinone da cui proviene.

Fu studiato cristallograficamente dal D.r Boeris il quale gentilmente mi ha trasmessi questi dati.

Sistema cristallino: monocliuo

$$a : b : c = 2,36199 : 1 : 2,97023$$
$$\beta = 82^{0}39'$$

Forme osservate:

[100], [110], [010], [001], [$\bar{1}$01], [$\bar{1}$12].

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati	N
(100) : (001)	82°26′ — 82°50′	82°39′	•	12
(001) : ($\bar{1}$01)	55 50 — 56 20	56 4	•	6
(100) : (110)	66 40 — 67 18	66 53	•	12
(001) : ($\bar{1}$12)	59 59 — 60 3	60 1	60°6′	2
($\bar{1}$12) : ($\bar{1}$10)	32 35 — 32 45	32 40	32 46 $^1/_2$	2
(110) : (001)	86 48 — 87 24	87 6	87 7	2
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$12)		56 29	56 2	1
($\bar{1}$12) : (110)	51 8 — 51 12	51 10	51 7	2
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10)	72 33 — 72 53	72 43	72 50 $^1/_2$	2
($\bar{1}$12) : ($\bar{1}$00)	73 48 — 73 52	73 50	74 15	2
($\bar{1}$12) : (010)		36 52	37 2	1

Sfaldatura secondo [100].

Riduzione della etildimetilmetilenindolina.

La riduzione di questa base con acido cloridrico e stagno non è senza inconvenienti, e forse nella prolungata ebullizione che necessita onde la riduzione sia completa, si formano prodotti secondari.

La base che si ottiene quantunque non arrossi menomamente all'aria, non ha dato un picrato unico e solo con stento potei ottenere una piccola porzione di un picrato fondente a 146-147^0 che ha dato all'analisi questi risultati:

Gr. 0, 1712 di sostanza diedeso gr. 0, 3440 di CO_2 e gr. 0, 0862 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{19}N \cdot C_6H_3N_3O_7$
C	54,80	54,54
H	5.59	5,26

Questi numeri proverebbero che la base ha assunto due idrogeni. Tuttavia questi risultati li dò con grande riserva, e reputo che sull'idrogenazione di questa base bisogna ritornare.

Condensazione del fenilidrazone del dietilchetone con $ZnCl_2$ anidro.

α-Etil-β-metilindolo.

Onde preparare questo indolo che mi occorreva per ragioni che già ho esposto sono ricorso alla nota reazione di Fischer, a cui dobbiamo la conescenza di tanti derivati di questa serie, ed il notevole sviluppo che lo studio dei medesimi ha assunto, e che permette di preparare quantità rilevanti di questi corpi.

Il fenilidrazone del dietilchetone si ottiene mescolando questi reagenti nelle quantità equimolecolari. La loro miscela si scalda spontaneamente e separa acqua. Dapprima la reazione viene moderata raffreddando con acqua, in fine viene completata scaldando la massa a bagno maria e a ricadere.

Il fenildrazone così formatosi si diluisce con etere e se ne se-

para l'acqua mediante imbuto a chiavetta, indi si secca con carbonato potassico calcinato.

Distillato nel vuoto bolle a 162-166° a 24 mm. È un liquido mobile incoloro di odore nauseante identico a quello dell'acetonfenilidrazone, e che produce facilmente mal di capo. Da 20 gr. di dietilchetone ottenni 40 gr. di fenilidrazone, il quale venne mescolato, agitando, con 200 gr. di cloruro di zinco granulato contenuti in un pallone. Dopo breve tempo si iniziò la reazione che si fece tosto veemente sviluppando densi fumi, tanto che a moderarla, a stento si riuscì immergendo il pallone in una capsula piena d'acqua sotto il getto dell'acquedotto. La reazione con questa prima fase non si completa: e per completarla conviene scaldare ancora la massa fusa per 10 minuti a 180° in bagno ad olio previamente riscaldato. La massa non ancora totalmente raffreddata venne trattata a piccole porzioni con acqua bollente acida per acido cloridrico. Sulla soluzione così ottenuta galleggia un olio giallo-bruno che raffreddato solidifica. Distillandolo al vapor d'acqua passa lentamente e solidifica nel collettore. Separato per filtrazione e seccato nel vuoto in presenza di acido solforico pesava gr. 25, il che costituisce un rendimento uguale al 67 % del teorico, calcolato per 20 gr. di dietilchetone.

Cristallizzato rapidamente ed a più riprese dall'etere di petrolio bollente si ebbe in bei cristalli tabulari incolori e rifrangenti che fondono a 66°.

Essi vennero analizzati e diedero numeri conformi alla composizione

$$C_{11}H_{13}N$$

Infatti:

Gr. 0,1805 di sostanza diedero gr. 0,5475 di CO_2 e gr. 0,1360 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{13}N$
C	82,72	83,02
H	8,37	8,17

Quest'indolo è pochissimo solubile in acqua e molto nei solventi organici, eccetto l'etere di petrolio, in cui non è gran che solubile.

Così tale e quale arrossa il fuscello d'abete intriso nell'acido cloridrico; non posso dire se perda tale proprietà purificandolo a mezzo del suo nitrosoderivato. Scaldato con acido ossalico anidro non dà la colorazione intensa che sogliono dare altri indoli (Reazione di Angeli), ma bensì una debole violetta e fugacissima.

Distilla inalterato anche a pressione ordinaria, a pressione ridotta bolle a 185° e 35 mm.

Ha odore fecale non molto forte; però molto più pronunciato di quello del suo isomero sopra nominato.

I suoi cristalli si conservano per un poco di tempo anche all'aria ed indefinitamente in tubo chiuso, se puri e fuori dell'azione della luce.

Picrato. Si prepara in soluzione benzolica; è cristallizzato in aghi, color granato poco vivo che fondono a 150-151°. È più solubile in benzolo del picrato del suo isomero *α-metil-β-etilindolo.*

Nitrosoderivato. Si ottiene in soluzione acetica glaciale con nitrito di potassio. É un olio bruno che non cristallizza. Dà la nota reazione colorata delle nitrosoammine di Liebermann.

Se la fusione con cloruro di zinco non fu fatta bene, scaldando troppo poco, cristallizzando questo indolo dall'etere di petrolio, si deposita insieme una sostanza assai alterabile fus. a 125° che tapezza i cristalli dell'indolo di puntini bianchi; io non l'ho più oltre studiata.

Per la sua sintesi dal dietilchetofenilidrazone a questo indolo non può competere che la formola che ho proposta; ciò che del resto non trova opposizioni anzi è convalidata dal confronto col suo isomero e dal suo nitrosoderivato che ha le proprietà di una nitrosoammina.

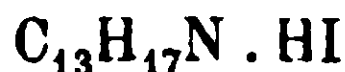
Azione del ioduro di metile sull'α-etil-β-metilindolo

β-*Etil-β-N-dimetil-α-metilenindolina.*

Si scaldano come al solito 10 gr. di indolo, 10 di alcool metilico, e 25 di ioduro metilico per 10 ore in autoclave a 120°. Dal prodotto cristallino si scaccia il ioduro, lo si lava con alcool e si

cristallizza dall'alcool assoluto. Si hanno delle piumette incolore fusibili con decomposizione a 237°.

Sono costituite dal iodidrato identico a quello descritto sul principio di questa memoria.

La loro composizione corrisponde alla formola

$$C_{13}H_{17}N . HI$$

come è dimostrato dalla seguente analisi:

Gr. 0, 3574 di sostanza diedero gr. 0, 6488 di CO_2 e gr. 0, 1899 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{18}NI$
C	49,51	49,52
H	5,90	5,71

Decomposto con potassa libera una base che arrossa all'aria e bolle a 134-140° e 34 mm.

Essa è identica colla base della stessa composizione ottenuta dal trimetilindolo e dall'α-metil-β-etilindolo.

Benzoilderivato. La base venne benzoilata nel modo anzidescritto. Il composto ottenuto fonde a 119-120°. È identico sotto ogni aspetto a quello già descritto e preparato per le altre due provenienze.

Questo emerge anche dall'esame cristallografico eseguito dal D.r Boeris e riassunto in questo quadro, dove le medie ottenute pel derivato di quest'ultima preparazione sono poste a raffronto colle medie corrispondenti, per quello preparato dal β-*etil-α-metilindolo* e sono poste, le prime nella colonna segnata I, le seconde in quella segnata II.

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie		N
		I	II	
(110) : (010)	46°44′ — 47°20′	47°4′	46°53′	4
(011) : (010)	58 35 — 59 6	58 47	58 51	4
(110) : (011)	68 36 — 68 50	68 42	68 55	4
(011) : ($\bar{1}$10)		70 25	69 46	1

Resta così dimostrato che i due etilmetilindoli isomeri assumono nella metilazione due alchili e si trasformano in una stessa base identica a quella ottenuta dal trimetilindolo per azione del ioduro di etile.

L'azione dei ioduri alcoolici sugli indoli presenta ora un nuovo quesito sullo studio del quale presto dovrò tornare.

Bologna. Istituto chimico della R. Università.

III.

Ricerche sull' azione dei ioduri alcoolici sugli indoli.

Azione del ioduro di metile sull' α-fenilindolo

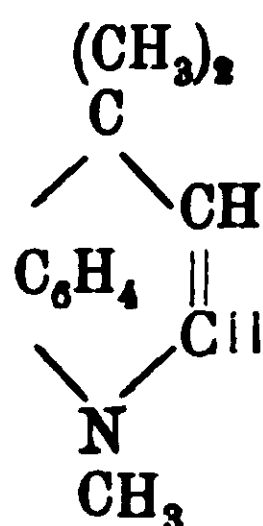
Memoria di G. PLANCHER.

(*Giunta il 7 ottobre 1898*).

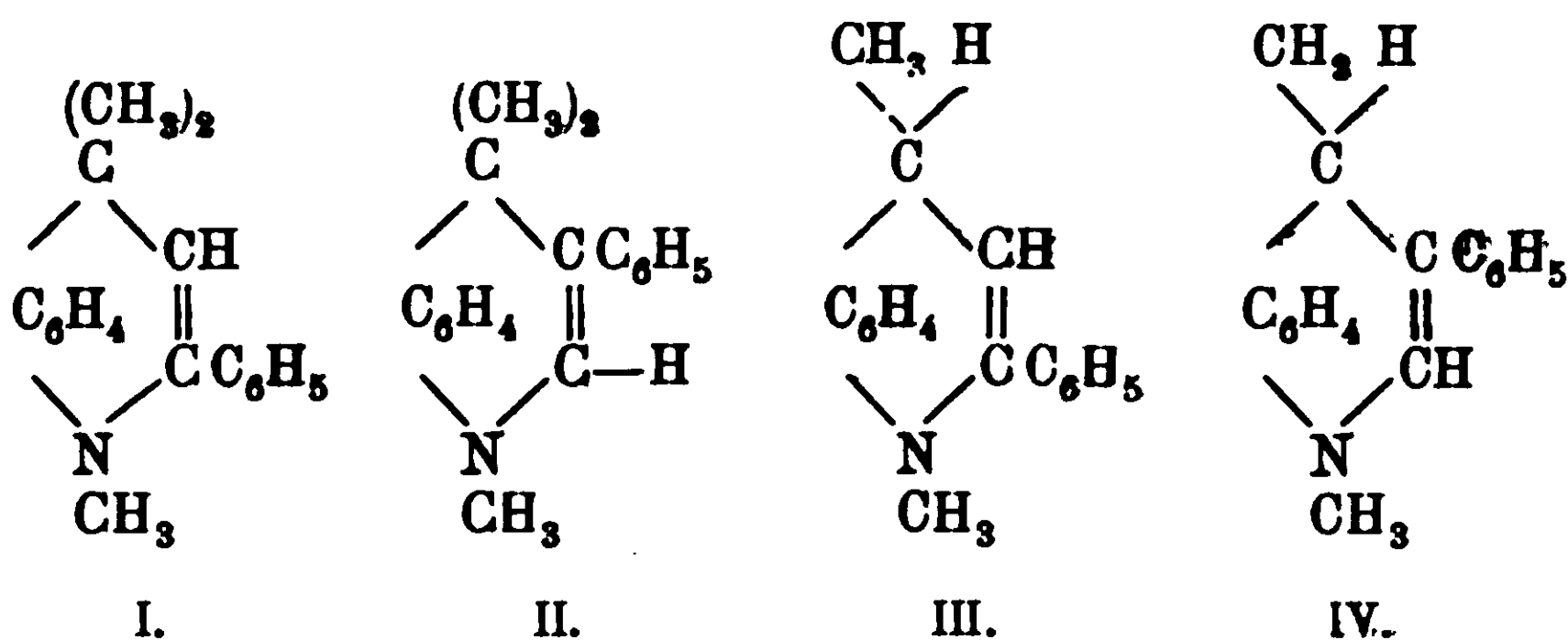
Le ricerche di cui mi accingo a parlare in questa memoria furono intraprese molto tempo fa, e sono rimaste incomplete avendo perduto molto del loro valore, per le ricerche più recenti che hanno profondamente modificato il modo di interpretare la costituzione di quelle basi che fino ad ora erano state chiamate cumulativamente *diidrochinoline dagli indoli*.

Esse vennero istituite nel presupposto che la costituzione della

base di Fischer, che prende origine dal metilchetolo quande reagisce col ioduro di metile, fosse da rappresentarsi colla formola

```
    (CH3)2
     C
   /   \
  /     CH
C6H4    ||
  \     CH
   \   /
     N
    CH3
```

Perchè allora si ammetteva che l' allargamento del nucleo indolico a chinolinico avvenisse per inclusione del metile del metilchetolo, ho creduto che l' α-fenilindolo, o non avrebbe reagito col ioduro di metile, o avrebbe dato una delle seguenti basi:

```
                                         CH3  H          CH3  H
  (CH3)2           (CH3)2                  \ /             \ /
   C                C                       C               C
  / \              / \                     / \             / \
 /   CH           /   C C6H5              /   CH          /   C C6H5
C6H4 ||          C6H4 ||                 C6H4 ||         C6H4 ||
 \   C C6H5       \   C—H                 \   C C6H5      \   CH
  \ /              \ /                     \ /             \ /
   N                N                       N               N
  CH3              CH3                     CH3             CH3

   I.               II.                     III.            IV.
```

L' α-fenilindolo reagisce realmente, e dà una base che differisce dal prodotto d' origine per tre volte CH_2.

Le formole I e II erano eoa ciò escluse. Se adunque la base ottenuta aveva una delle due ultime formole, idrogenando completamente il suo nucleo azotato e togliendole il metile attaccato all' azoto doveva dare una tetraidrochinolina secondaria, dalla quale col metodo di Tafel, togliendo gli atomi di idrogeno addizionali, si doveva pervenire ad una *metilfenilchinolina.*

Bastò una esperienza preliminare per convincermi del contrario. La base ottenuta dal feniliudolo ha la formola

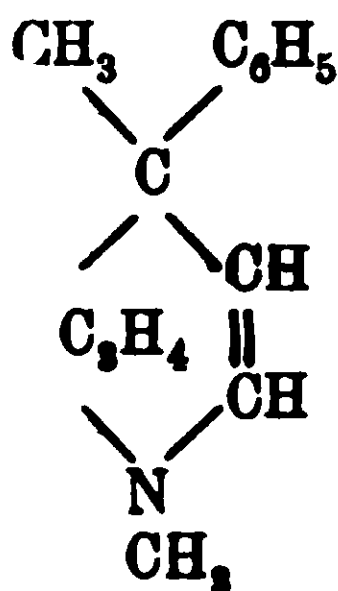
$$C_{17}H_{17}N$$

e si converte per idrogenazione nella base terziaria

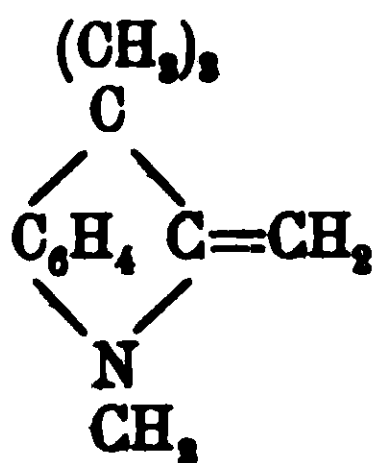
$$C_{17}H_{19}N$$

Su quest' ultima ho eseguita la prova. Smetilata con acido iodidrico e fosforo, dà una base secondaria, che chiusa in tubo con acetato mercurico, secondo Tafel, e scaldata a 160^0, oltre ad un poco di resina, e di prodotti indolici, dà una base che si combina con acido nitroso, senza lasciar indietro, altre quantità di prodotto basico, come sarebbe dovuto avvenire nel caso che si fosse formata una chinolina.

Per questo, restando sempre nel campo della ipotesi primitiva supposi che il fenile nella formazione dell' alcaloide in parola avesse emigrato in modo da dare un composto così conformato

```
   CH3   C6H5
     \   /
       C
     /   \
          CH
  C6H4    ||
          CH
     \   /
       N
      CH3
```

e che la deidrogenazione della base secondaria idrogenata, non potesse riuscire essendo uno degli atomi di idrogeno addizionali rimpiazzato dal fenile.

I fatti scoperti ulteriormente (¹) hanno dimostrato che la costituzione dell' alcaloide di Fischer, meglio può rappresentarsi colla formola

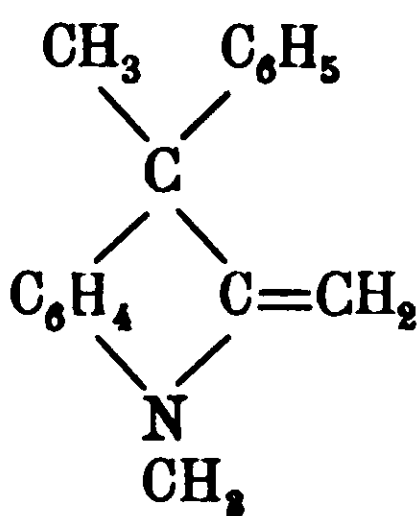
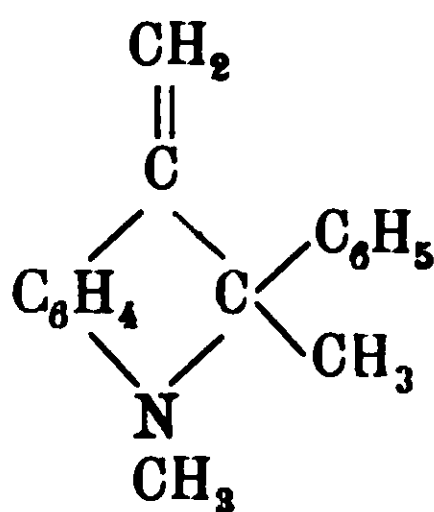
```
      (CH3)2
        C
      /   \
  C6H4     C=CH2
      \   /
        N
       CH3
```

(¹) G. Plancher — Chem. Zeitung — 22, 87. — Ber. deutsch. chem. Gesell. 81, 1468, 99.— Gazz. Chim. Ital. 28, 408; II, 80.

— — e D. Bettinelli — Bend. dei Lincei [5] 7, 867-78.

A. Piccinini — Gazz. Chim. Ital. 28, II, 54.

K. Brunner — Ber. dentseh. ehem. Gesell. 81, 618.

Venivano con ciò a cadere le ragioni che avevano guidate queste ricerche nel loro inizio, ed il quesito veniva ad assumere un nuovo aspetto.

Per analogia, all' alcaloide $C_{17}H_{17}N$ dobbiamo assegnare una o l' altra di queste costituzioni:

```
 CH3   C6H5                 CH2
   \  /                      ||
    C                        C
   / \                      / \    C6H5
C6H4  C=CH2             C6H4   C <
   \  /                     \  /   CH3
    N                        N
   CH3                      CH3

    I.                       II.
```

Abbenchè la seconda si presti meglio della prima a denotare l' origine di questa base dall' α-fenilindolo, appare in contradizione colle proprietà della base stessa.

Noi abbiamo infatti attribuito molte delle proprietà della base trimetilica di Fischer alla presenza del metilene legato doppiamente all' atomo di carbonio posto in posizione α: come sarebbe quella di arrossare all' aria, di dare degli acilderivati nonostante la sua natura terziaria; non è a dirsi però che tali proprietà del metilene gli sarebbero conservate qualora occupasse il posto β della catena azotata.

Non ostante la presenza del fenile che dovrebbe apportarvi delle modificazioni di grado noi troviamo in questo alcaloide inalterate le proprietà della base di Fischer e delle consimili.

Essa infatti arrossa all' aria con straordinaria rapidità e dà un benzoilderivato ed un acetilderivato di natura chetonica.

Sembra per ciò più naturale attribuirle la formola (I), e di conseguenza ammettere che nella sua formazione avvenga lo spostamento del fenile dal posto α nel posto β.

Questo sarebbe così il secondo di simili fatti verificati in questa serie di basi.

Questo punto della storia degli indoli non per anco può dirsi chiarito, tanto più che, come non ho mancato di far notare a suo tempo, vi sono altri fatti, che l' attuale formola di struttura degli

alcaloidi indolici in questione non basta a spiegare; perciò io intendo di proseguirlo.

Azione del joduro di metile sull'α-fenilindolo

β-fenil-N-*β-dimetil-α-metilenindolina.*

L' azione del ioduro di metile sull' α-fenilindolo, come tutte le sue consimili dà dei rendimenti quasi quantitativi quando la temperatura di operazione è sufficientemente elevata ed il riscaldamento sufficientemente protratto. Nei casi in cui si scalda poco e solo per breve tempo, anche qui come negli altri casi si rinviene nel prodotto una quantità più o meno grande di sostanza indolica non basica che impedisce al iodidrato formatosi di cristallizzare. Non trovando interessante per ora di studiare i prodotti intermedii e premendomi solo il prodotto definitivo ho trovato conveniente dopo alcune prove di operare nel modo seguente:

Una parte dell' indolo venne mescolato con 1 parte di alcool metilico e due parti e mezzo di ioduro metilico, entro una bevutma e fu chiuso in autoclave. Venne scaldata a 120° (pressione di 15-20 atmosfere) per 20 ore circa. La bevutina estratta dall' autoclave contiene una massa bruna cristallina o che diventa tale agitandola con bacchetta di vetro.

L' eccesso di ioduro metilico di cui era intriso venne ricuperato per distillazione ed il prodotto solido rimasto nella bevuta venne triturato e seccato nel vuoto.

Per purificarlo fu lavato su filtro aspirante con etere acetico, che lo spoglia delle materie coloranti e del iodio libero che contiene, e lo si cristallizza più volte dall' alcool metilico o dall'etere acetico bollenti.

I cristalli che si ottengono sono quasi incolori, taluni ben sviluppati in prismi allungati o tendenti al cubo e fondono, decomponendosi, a 226°-227°.

La loro composizione è data dalla formola

$$C_{17}H_{17}NHI.$$

Infatti:

Gr. 0,3413 di sostanza diedero gr. 0, 7039 di CO_2 e gr. 0, 1608 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{18}NI$
C	56,23	56,19
H	5,22	4,96

Questo iodidrato è molto solubile nell'alcool metilico e nell'etilico a caldo, poco a freddo; l'etere ordinario e l'etere acetico lo precipitano dalle sue soluzioni alcooliche. Nell'sequa è solubile ma non molto.

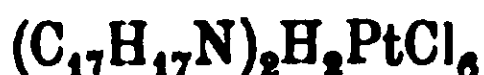
All'aria assume facilmente una colorazione giallo-paglierina senza però alterarsi profondamente.

Da esso si libera la β*fenil*-β*N-dimetil-α-metilenindolina* facendolo digerire con le soluzioni alcaline. Si presenta sotto forma di uno strato oleoso denso, e nelle soluzioni fredde anche sotto forma di fiocchetti sparsi per tutto il liquido. Può essere estratta con etere. La soluzione eterea seccata su potassa fusa abbandona per distillazione un residuo oleoso quasi incoloro e molto denso. Raffreddato può esser condotto a cristallizzare raschiando con bacchetta di vetro il fondo del recipiente, e dà una massa bianca di cristalli molto dura.

La ricristallizzai dall'etere di petrolio e la ebbi in cristalli fusibili a 104°-105°. Durante queste operazioni, quantunque operassi in corrente di idrogeno secco, essa si colorò fortemente in un rosso cremisi assai vivo, alterandosi. All'analisi ha dato numeri che si scostano dal calcolato.

Cloroplatinato. — Trattandola però con acido cloridrico diluito rimase indietro la maggior parte della sostanza colorata e la soluzione filtrata, con cloruro di platino precipitò in polvere cristallina un bel sale lievemente roseo che fu raccolto su filtro aspirante e lavato successivamente con acido cloridrico, acqua, alcool ed etere.

Seccato nel vuoto fuse a 223°-224° con decomposizione, imbrunendo anche prima,

Le sue analisi dimostrarono che possiede la composizione data dalla formola

$$(C_{17}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$$

I. Gr. 0,2455 di sostanza diedero gr. 0,4156 di CO_2 e gr. 0,0989 di H_2O.

II. Gr. 0,3985 di sostanza lasciarono per calcinazione gr. 0,0856 di Pt.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $(C_{17}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$
	I.	II.	
C	46,17	—	46,41
H	4,47	—	4,09
Pt	—	22,03	22,10

Azione dell' anidride acetica sulla base

Grammi 4 di base, 8 grammi acetato sodico e 30 gr. di anidride acetica si scaldano a ricadere per 4 ore in corrente di anidride carbonica. L' eccesso di anidride acetica si toglie distillandola nel vuoto a bagno maria, e digerendo in seguito il prodotto con un leggero eccesso di carbonato sodico in soluzione acquosa. Diluendo ancora con acqua, e raffreddando l' acetilderivato formatosi, divenne cristallino e fu separato per filtrazione. Fu lavato macinandolo sott' acqua in un mortaio e spremendolo alla pompa su piastrina filtrante.

Esso era fortemente colorato; per averlo puro fu seccato nel vuoto e cristallizzato ripetutamente da etere acetico. Lo ebbi in cristalli ben conformati fusibili a 142°, leggermente gialli.

All' analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,1782 di sostanza diedero gr. 0,5374 di CO_2 e gr. 0,1123 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{19}H_{19}NO$
C	82,24	82,33
H	7,00	6,92

La composizione di questo derivato concorda perciò colla formola

$$C_{17}H_{16}N\cdot(COCH_3)$$

Questo acetilderivato è poco solubile nell'etere e negli altri solventi organici a freddo.

Si scioglie negli acidi concentrati e riprecipita per diluizione.

La potassa alcoolica non lo saponifica.

Esso è quindi l'*acetilderivato della β-fenil-βN-dimetil-α-metilenindolina*, di natura chetonica, analogo a quelli che si ottennero dalla N.β.β-trimetil-α-metilenindolina e dalla N.β.β.-trietil-α-metilenindolina.

Il Dr. Boeris lo ba studiato cristallograficamente e debbo questi dati alla sua gentilezza:

Sistema cristallino: triclino.

$$a : b : c = 0,81919 : 1 : 0.86421$$

$$\alpha = 102^0\ 6'$$
$$\beta = 106^0\ 58'$$
$$\gamma = 89^0\ 27'$$

Forme observate:

$$\{100\}\ \{010\}\ \{001\}\ \{1\bar{1}0\}\ \{011\}$$

Angoli	Limiti delle osservazioni	Media	Calcolato	N.
(100) : (001)	72°36′— 72°54′	72°45′	*	8
(100) : (010)	86 42 — 86 7	86 50	*	8
(001) : (010)	77 11 — 77 49	77 31	*	10
(01$\bar{1}$) : (001)	34 20 — 34 28	34 24	*	4
(100) : (1$\bar{1}$0)	39 46 — 40 19	39 56	*	5
(1$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$0)	53 7 — 53 28	53 14	53 14	4
(100) : (011)	76 11 — 76 18	76 14	76 8	6
(011) : ($\bar{1}$10)	73 23 — 74 7	73 50	73 55	3
(001) : (1$\bar{1}$0)	84 14 — 84 22	84 18	84 19	2

Benzoilazione della base.

Facendo agire il cloruro di benzoile in presenza di alcali sulla base si ottiene un derivato benzoilico analogo al corpo precedente; è però più comodo partire dal iodidrato fusibile a 226-227°:

3 gr. di questo sale polverizzato finamente si agitano con 50 centigr. di potassa al 25 °/₀ fino a mettere tutta la base in libertà. Essa resta emulsionata nella soluzione alcalina; e viene trattata con cloruro di benzoile (10-15 ccm.) a piccole porzioni seguitando ad agitare e tenendo sempre alcalina la soluzione.

Dopo che tutto il reattivo fu decomposto, le gocce oleose che nnotavano in seno al liquido si solidificarono.

Esse possono essere estratte con etere e separate da un poco di base inalterata per agitazione con acido cloridrico; ma si può tuttavia senza timore di perderne separarle per filtrazione, lavarle con acqua e seccarle nel vuoto.

Il prodotto benzoilato si purifica per cristallizzazioni ripetute dall' etere acetico, e si ottiene alla fine in grossi cristalli fusibili a 141°, alquanto gialli.

La loro analisi diede risultati che concordano colla formola

$$C_{17}H_{16}N \cdot COC_6H_5$$

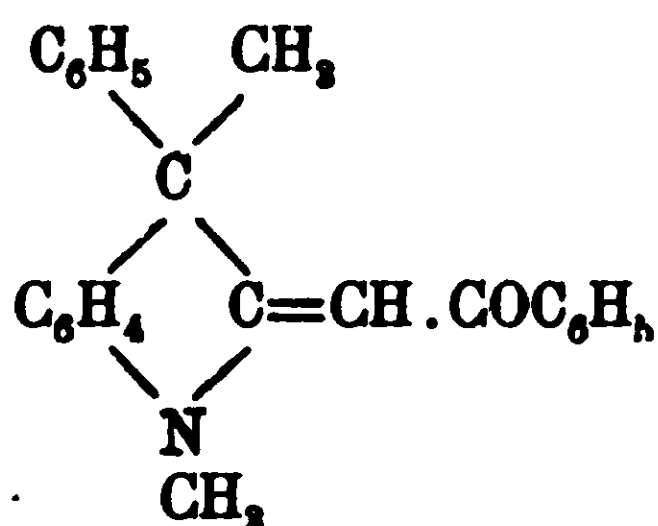
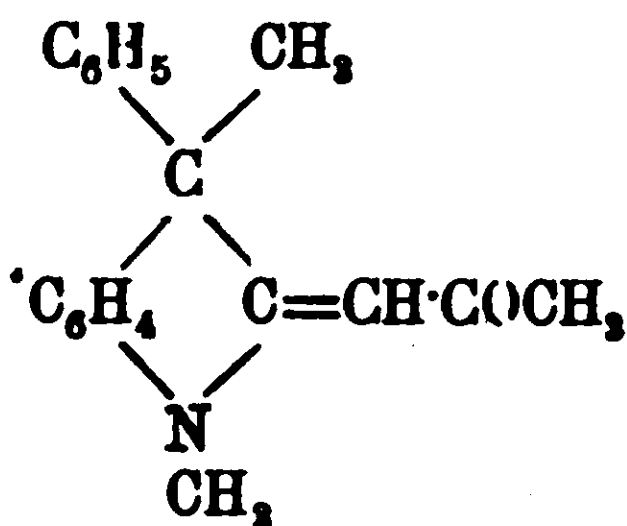
Gr. 0,2007 di sostanza diedero gr. 0,6248 di CO_2 e gr. 0,1158 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{24}H_{21}NO$
C	84,72	84,66
H	6,34	6,12

La formazione di questi due acilderivati mostra che in questa base si rinvengono le stesse proprietà che possiedono le altre basi indoliche terziarie di analoga provenienza.

La loro costituzione non può dirsi certa. Si può difatti ammettere che sia questa

```
C6H5  CH3                     C6H5  CH3
   \ /                           \ /
    C                             C
   / \                           / \
C6H4  C=CH·COCH3             C6H4  C=CH.COC6H5
   \ /                           \ /
    N                             N
   CH3                           CH3
```

ma ciò contrasta colla loro stabilità al permanganato in soluzione neutra o alcalina. Gli acilderivati di questa e delle altre basi congeneri richiedono un nuovo esame; chè se venisse ad essere dimostrato che realmente essi hanno questa costituzione, avremmo il caso di un legame etilenico che si comporta come un doppio legame aromatico, di fronte al permanganato che ha fin qui servito assai bene a differenziarli.

Vero è però, che altre proprietà, di carattere aromatico, e più precisamente, simili a quelle dell' idrogeno pirrolico degli indoli, sono possedute dagl' idrogeni del metilene estraneo alla catena, quale sarebbe quella di reagire colla benzaldeide [1] e col cloruro di fenildiazonio [2], e si potrebbe supporre che l' ingresso del radicale acido nella molecola fortificasse questo carattere semiaromatico del gruppo, rendendolo stabile al permanganato. E giacchè

[1] Gazz. Chim. Ital. 24, II, 194-195.

[2] Ann. der Chem. 242, 372.

questo implica la somiglianza di queste basi coi composti pirrolici, dirò che il c-diacetilpirrolo è anch' esso, al contrario del pirrolo, stabile al permanganato, in soluzione alcoolica.

Idrogenazione della base

N.α.β-trimetil.β-fenilindolina.

Volendo trasformare la base $C_{17}H_{17}N$ nel suo derivato idrogenato s' incontra maggior difficoltà che colle basi corrispondenti.

Il metodo di Ladenburg, che si pratica operando mediante il sodio in soluzione alcoolica, non dà buoni risultati, anche impiegando l' alcool amilico bollente invece dell' etilico.

A migliori risultati conduce la riduzione con stagno ed acido cloridrico; procede speditamente ed è completa.

Un grammo e mezzo di *dimetilfenilmetilenindolina* si scalda a bagno maria con 40 ccm. di acido cloridrico fumante diluito con mezzo volume di acqua, ed un eccesso di stagno granulato.

Appena lo sviluppo d' idrogeno si fa attivo comincia a separarsi un composto fuso, mentre la soluzione dapprima rossa, va man mano scolorandosi. Quando il liquido è completamente incoloro ed è cessata la separazione del composto, si sospende l' operazione. Col raffreddamento questo solidifica nel pallone in una massa bianca costituita senza dubbio dal composto doppio di stagno e della base ridotta, la quale si libera alcalizzando tutto con potassa ed estraendo con etere.

La soluzione eterea seccata con potassa fusa, lasciò per distillazione un prodotto oleoso incoloro che non solidifica.

La composizione di questa base fu dedotta dal suo iodidrato. Esso si ottiene svaporando la soluzione iodidrica della base e cristallizzando ripetutamente il residuo dall' alcool assoluto. Si presenta in cristalli ben distinti, incolori e stabili, che fondono a 227-228°. È poco solubile in acqua ed alcool a freddo, discretamente a caldo.

Essi contengono due atomi di idrogeno di più del iodidrato anzidescritto. La loro composizione corrisponde alla formola

$$C_{17}H_{19} . HI$$

Gr. 0,3617 di sostanza diedero gr. 0,7376 di CO_2 e gr. 0,1854 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{19}.HI$
C	55,61	55,89
H	5,69	5,48

Alla base ridotta compete quindi la formola

$$C_{17}H_{19}N$$

La base rimessa in libertà da questo iodidrato è un liquido denso incoloro, d'odore lievemente amminico, che all'aria non arrossa, e dà con acido nitroso in soluzione cloridrica una colorazione rossastra e separazione di fiocchi, come le altre basi ridotte della stessa provenienza, ed ha perduto la proprietà di benzoilarsi in soluzione alcalina.

Come è stato detto ho tentato di trasformarla in una chinolina; la prova preliminare ha dato risultati negativi.

Per far questo ho chiuso questa base con la quantità conveniente di acido iodidrico e fosforo in tubo e l'ho scaldata a 220°-230° per 4 ore. La base che si forma è completamente smetilata e si combina con acido nitroso per dare una nitroso ammina, senza alcuna colorazione; essa secondo la vecchia ipotesi doveva essere una *metilfeniltetraidrochinolina* secondaria e come tale doveva essere capace di cedere i quattro idrogeni addizionali per dare una metilfenilchinolina. Questa disidrogenazione fu tentata col metodo di Tafel, che per le chinoline vere dà buoni risultati. In questo caso però lo scopo non fu raggiunto.

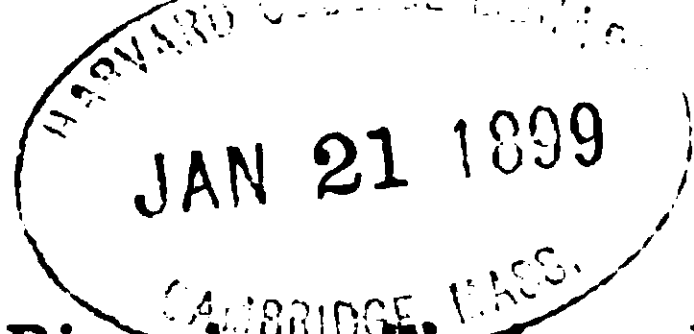
Scaldando la base secondaria per 6 ore colla quantità teorica di acetato mercurico e qual he centimetro cubo di acqua, in tubo chiuso a 160°, essa in massima parte si resinifica. Il prodotto basico che in piccola quantità può ancora ricuperarsi dalla reazione è base inalterata e si combina completamente con acido nitroso, senza cioè lasciar indietro altre quantità di base, come dovrebbe avvenire se in esso fosse contenuta una chinolina.

I tentativi diretti ad ottenere dal prodotto dell'azione del ioduro di metile sul fenilindolo un derivato d'ossidazione caratteristico hanno fin qui fallito.

La base $C_{17}H_{17}N$ si ossida facilmente se allo stato diviso con permanganato alcalino e a freddo, ma dà un prodotto resinoso, che si stenta a purificare.

Con permanganato in soluzione acida per acido solforico si ottiene bensì una piccola quantità di sostanza solida e cristallina, ma la base viene per la maggior parte completamente ossidata; cosicchè non ne ebbi alcun frutto.

Non dispero però di arrivare a questo intento assai importante per la costituzione di questa base, e di ciò mi occuperò nel venturo anno accademico.

Bologna. Istituto chimico della R. Università.

Ricerche sull'azione dei ioduri alcoolici sugli indoli.

Intorno all'azione dell'acido nitroso sulla ββ-dietil-α-metilindolenina.

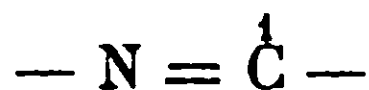
Memoria di G. PLANCHER.

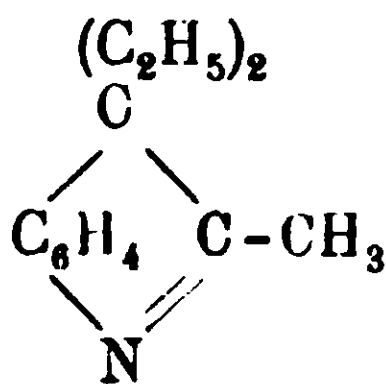
(*Giunta il 7 ottobre 1898*).

Studiando l' azione dei ioduri alcoolici sugli indoli ho avuto fin qui occasione di occuparmi più specialmente di quell'alcaloide

$$C_{13}H_{17}N$$

che Fischer e Steche ([1]) ottennero dal metilchetolo per mezzo del ioduro di etile e dopo aver constatato che questa base contiene l'aggruppamento

$$— N = \overset{1}{C} —$$

ho proposto per essa la formola

$$\begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_6H_4 \quad C-CH_3 \\ \backslash \quad // \\ N \end{array}$$

ed il nome di ββ-dietil-α-metilindolenina, perchè dà per ossidazione l'acido ββ-*dietilindolenin-α-carbonico.*

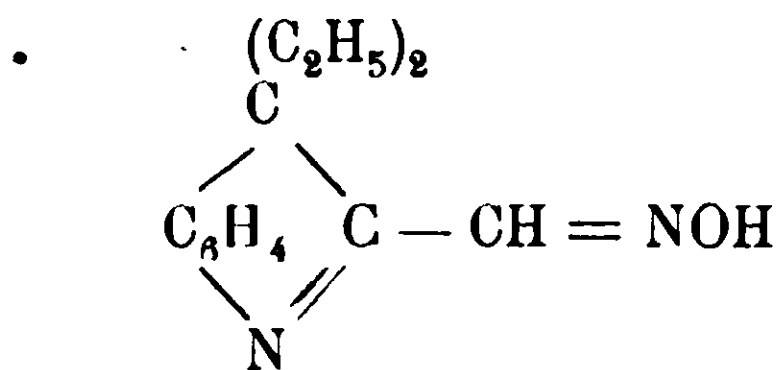
Le proprietà interessanti e di carattere, quasi direi, nuovo di questo alcaloide, mi hanno consigliato di riprendere in esame la sostanza che da esso s' ingenera con acido nitroso, e sono giunto così per un' altra via a confermare, la costituzione soprasegnata;

([1]) Ann. Chem. 242-359.

perchè con reazioni nelle quali non si è soliti ammettere che avvengano spostamenti, ed in modo graduale ho potuto realizzare una nuova trasformazione di questo alcaloide nel sudetto acido dietilmetilindolenincarbonico.

I.

Azione dell'acido nitroso sulla ββ-*dietil-α-metilindolenina* ββ-*dietilindolenina-α-formossima.*

$$\begin{array}{l} \quad\quad (C_2H_5)_2 \\ \quad\quad\;\; C \\ \quad\;\; / \quad \backslash \\ C_6H_4 \quad C - CH = NOH \\ \quad\;\; \backslash \quad /\!\!/ \\ \quad\quad\;\; N \end{array}$$

Avendo dapprima sottoposto questa base all' azione dell' acido nitroso, in soluzione cloridrica in quelle stesse condizioni nelle quali si sogliono preparare le nitrosoammine, mi venne tosto fatto di osservare che il prodotto che si forma è solubile oltrecchè negli acidi alquanto concentrati, anche nelle soluzioni degli alcali caustici. Nella supposizione che esso fosse per ciò un ossima e in vista della sua alterabilità cogli acidi dopo diversi tentativi ho modificato il suo processo di preparazione nel modo seguente, che è quello che dà maggior rendimento:

La soluzione raffreddata della base in 10 parti di acido acetico glaciale si trâtta con un leggero eccesso di nitrito potassico in soluzione acquosa concentrata. Lasciando quindi la miscela in riposo comincia tosto a separarsi il nitrosoderivato, cristallizzato in prismetti ovvero in aghi, che vanno sempre più aumentando in quantità. Dopo mezz'ora si aggiunge a piccole porzioni dell'acqua distillata, curando che la porzione ad ogni aggiunta precipitata diventi cristallina, prima di passare ad ulteriore diluizione. Quando tutto il prodotto è precipitato lo si raccoglie su piastrina perforata aiutando la filtrazione con l' aspirazione e si spreme fortemente, dopo averlo lavato alquanto con acido acetico diluito ed in seguito con acqua. La sostanza così raccolta si presenta alquanto gialliccia

ed è accompagnata di piccole quantità di resina; viene seccata grossolanamente nel vuoto e polverizzata finamente si pone di nuovo a seccare nel vuoto in presenza di calce viva allo scopo di toglierle più che si può i prodotti acidi e nitrosi che può aver trattenuto.

Dalla soluzione acquoso-acetica primitiva alcalizzata con carbonato sodico, non si possono più ritirare che piccole quantità di prodotto ed assai impure.

La purificazione di questo prodotto si fa sciogliendolo a freddo in potassa diluita filtrandolo e riprecipitandolo con acido carbonico, tenendo bassa la temperatura con pezzettini di ghiaccio. Il prodotto così ottenuto è sufficientemente puro per servire ad ulteriori preparazioni dei suoi derivati.

Per ottenerlo puro per analisi si secca di nuovo e si cristallizza dal benzolo bollente, dal quale per raffreddamento si separa in forma di aghi assai tenui di splendore serico che occupano tutta la soluzione e fondono, dopo ripetute cristallizzazioni, nettamente a 169°.

La sua analisi ha dato numeri che corrispondono alla formola

$$C_{13}H_{16}N_2O$$

Infatti:

Gr. 0,1983 di sostanza diedero gr. 0,5263 di CO_2 e gr. 0,1367 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{16}N_2O$
C	72,38	72,22
H	7,66	7,41

Esso è solubile in alcool, in benzolo bollente molto, nel freddo poco, è poco solubile nell' etere di petrolio, e assai meno ancora nell'acqua.

Gli acidi minerali concentrati e l'acido acetico glaciale lo sciolgono anche a freddo e da essi precipita inalterato per diluzione o neutralizzazione con carbonati alcalini.

È solubile con colorazione giallastra anche nelle soluzioni alcaline diluite di soda o di potassa.

Il suo peso molecolare determinato per via crioscopica fu trovato corrispondente alla formola semplice

$$C_{13}H_{16}N_2O = 216$$

Solvente : *Fenolo*

	Concentrazioni	Abbassamento termometrico	Peso molecolare (K=76)
I	0,4111	0,14	223
II	1,0602	0,39	207
III	1,4300	0,53	205

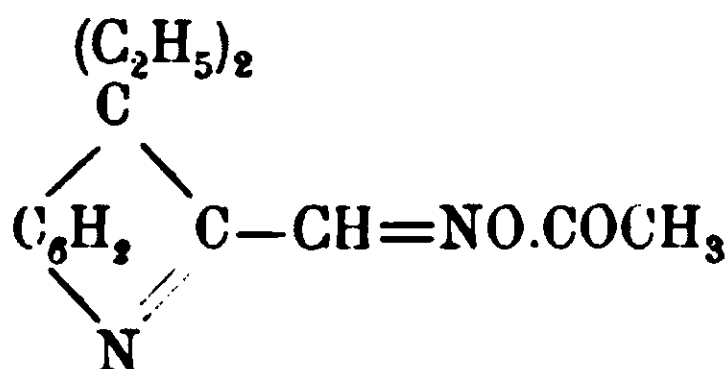
Quest'ossima in soluzione alcoolica e fredda è stabile al permanganato al 2 $^0/_0$, alcalizzando si ossida all'istante.

La sua solubilità in potassa prova che in esso il residuo dell'acido nitroso si trova sotto forma di = NOH come nelle ossime, e le sue trasformazioni che vengono qui in seguito descritte sono proprie delle aldossime e giustificano la formola di struttura che le ho data.

La ββ-dietilindolenin-α-formossima si può preparare come ho detto, anche in soluzione cloridrica, dalla quale si precipita poi quasi completamente per addizione di acetato sodico; ed ancora per l'azione dei vapori nitrosi ottenuti dall'acido nitrico scaldandolo con anidride arseneosa. Se non chè in questi casi il prodotto che si ottiene è inquinato da resina e trattiene più fortemente i vapori nitrosi e gli acidi, i quali al più lieve riscaldamento alterano l'ossima con produzione di un miscuglio di sostanze resinose giallastre dalle quali finora non ho potuto isolare alcuna sostanza pura, se si eccettui una piccola quantità del ββ-*dietilindolinone* che descriverò in seguito.

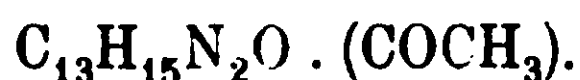
L'idrolisi di questa ossima a mezzo degli acidi che in altri casi riesce, non si potè finora effettuare.

Acetilderivato dell'ossima.

$$\begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ C \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 \qquad C-CH=NO.COCH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \end{array}$$

Questo corpo si ottiene facilmente trattando una parte di ossima con 5 parti di anidride acetica. Scaldando leggermente l'ossima passa in soluzione, e quando un saggio del prodotto trattato con soluzione di carbonato sodico e soffregato con bacchettina di vetro solidifica, si sospende il riscaldamento. Bastano pochi minuti, per completare la reazione.

Il prodotto raffreddato viene addizionato di acqua distillata e quindi si agita con precauzione colla minor quantità possibile di carbonato sodico, onde togliere l'eccesso di anidride acetica, finchè raschiando le pareti del recipiente il derivato solidifica.

Il prodotto bel bianco e cristallino separato viene cristallizzato a più riprese dall'alcool diluito e caldo. Si separa da esso in belle lamette ben definite e trasparenti che fondono a 100^0.

All'analisi ha fornito risultati che corrispondono alla formola

$$C_{13}H_{15}N_2O \,.\, (COCH_3).$$

Infatti:

Gr. 0,1619 di sostanza diedero gr. 0, 4164 di CO_2 e gr. 0, 1054 di H_2O.

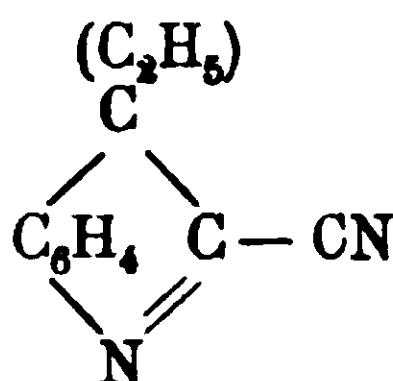
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{18}N_2O_2$
C	70,09	69,76
H	7,23	6,97

La insolubilità di questo derivato nelle soluzioni degli idrati alcalini dimostra che il gruppo — $CO.CH_3$ è andato a rimpiazzare l'idrogeno del gruppo ossimidico.

Benzoilderivato. L'ossima sciolta in potassa al 10 $^0/_0$ e agitata con cloruro di benzoile, dà un composto solido e cristallino che però non ho studiato. Anch'esso è insolubile negli alcali caustici.

II.

RISCALDAMENTO DELL'OSSIMA CON ANIDRIDE ACETICA
ββ-*dietilindolenil-α-nitrile.*

Tanto l'ossima come il suo acetilderivato scaldati a lungo con anidride acetica, si trasformano quantitativamente in questo nitrile.

La disidratrazione dell'ossima a mezzo dell'anidride acetica si opera nel modo seguente:

Una parte di ossima e dieci parti di anidride acetica si scaldano in apparecchio a riflusso, a bagno ad olio alla temperatura di 150°, per tre o quattro ore: si lasciano raffreddare alquanto e quindi si aggiunge acqua e si fa digerire il prodotto con carbonato sodico fino a reazione neutra o leggermente alcalina.

Scomposta così l'anidride acetica, si manda nel pallone in cui è avvenuta la reazione una corrente di vapor d'acqua.

Esso trasporta seco un olio odoroso che in parte cala al fondo del distillato e in parte resta sciolto nell'acqua.

Fu estratto dal distillato per ripetute agitazioni con etere; l'estratto etereo fu seccato con carbonato potassico calcinato, e lasciò per distillazione un residuo oleoso limpido ed incoloro che distillato a pressione ridotta passò alla temperatura di 163-164° a 27 mm.

Esso era il nitrile allo stato puro; si presentava sotto forma di un liquido mobile incoloro ed assai rifrangente, dotato di un odore speciale, gratissimo e piuttosto intenso, che non ha un esatto riscontro in quelli comunemente noti, e s'avvicina alquanto a quello che emana dalla *elenina* riscaldata.

Distillato a pressione ordinaria si decompone per la massima parte. È solubile nell'etere e negli usuali solventi organici; anche l'acqua lo scioglie alquanto.

Dagli acidi e dagli alcali caustici viene intaccato.

Il rendimento della preparazione suddescritta è buonissimo e il

prodotto così ottenuto è già puro. Da ciò fa fede anche la seguente analisi che ha dato risultati che stanno in buon accordo colla formola

$$C_{12}H_{14}N \, . \, (CN) \; .$$

Infatti:

Gr. 0,2190 di sostanza diedero gr. 0,6308 di CO_2 e gr. 0,1440 di H_2O.

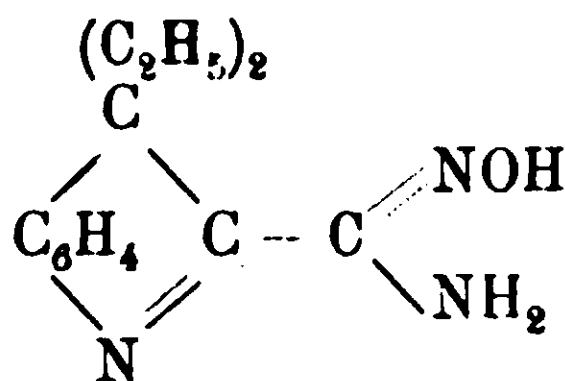
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{14}N_2$
C	78,55	78,78
H	7,31	7,07

La costituzione di questo derivato è strettamente legata a quella dell'ossima, e la reazione colla quale esso da quest'ultima si forma è riguardata come un fatto assai usuale, comune delle aldossime in genere, di cui è anzi una delle caratteristiche.

La sua natura di nitrile oltrecchè dal suo modo di formazione è dimostrata dalle sue proprietà e dalle reazioni a cui è stato assoggettata e che vengono qui appresso riferite.

Azione dell'idrossilammina sul nitrile
ββ-dietilindolenil-α-formamidoossima.

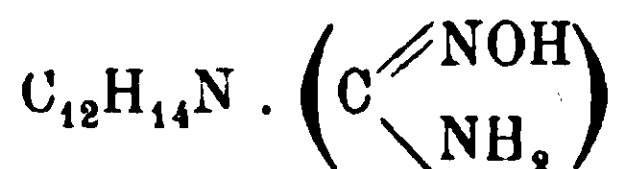
```
   (C2H5)2
      C
    /   \            NOH
C6H4     C  --  C<
    \   //           NH2
      N
```

Questo derivato fu preparato per constatare con una reazione propria dei nitrili la presenza del gruppo CN nel composto sopra descritto; fu da me ottenuto nel modo seguente:

Ho mantenuto a 50-60° in stufa ad acqua per 20 ore circa, $^1/_3$ grammo di nitrile sciolto in 20 ccm. di acqua leggermente alcoolica e trattato con la quantità molecolare corrispondente di cloridrato d'idrossilammiua, e la semimolecolare di carbonato sodico.

L'addizione dell' idrossilammina al nitrile comincia quasi subito e si mostrano alla superficie del liquido degli aghi incolori o dei prismetti incrociati o disposti a raggi. Essa è completa nel tempo dato.

Dalla soluzione fortemente raffreddata si separò il prodotto cristallino formatosi, per filtrazione. Ricristallizzato due volte dall' alcool esso era costituito da cristalli dell' aspetto descritto perfettamente incolori, fusibili a 121-122°. Io non l'ho ulteriormente purificato perchè la esigua quantità alla quale m' ero in questo punto ridotto non me lo permetteva; e l'ho analizzato tal quale.

La sua analisi ha dato numeri che concordano, quantunque con poca esattezza colla formola

$$C_{12}H_{14}N \, . \left(C \begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \right)$$

Infatti :

Gr. 0,1210 di sostanza diedero gr. 0,3014 di CO_2 e gr. 0,0848 di H_2O.

In 100 parti :

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{19}ON$
C	67,93	67,53
H	7,77	7,36

III.

Azione della potassa alcoolica sul nitrile.

Quando questo nitrile viene bollito con potassa alcoolica subisce l'idrolisi, e passando per l' amide si trasforma nell' acido che gli corrisponde; ma come si vedrà l'azione del reattivo non si limita a questo, e l'idrolisi prende anche un'altra direzione per la quale il gruppo (— CN) viene eliminato dal complesso molecolare, con formazione di acido cianidrico, e viene rimpiazzato da un gruppo ossidrilico come un residuo alogenico qualunque.

Queste trasformazioni si possono probabilmente determinare an-

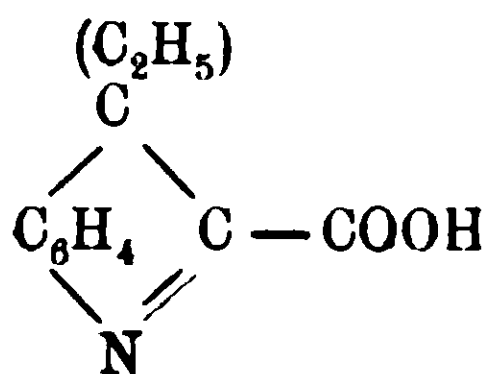
che colla potassa acquosa o cogli acidi minerali diluiti, ma ho trovato cosa assai spedita operarla con potassa alcoolica.

Grammi 3 di nitrile vennero trattati con 30 ccm. di potassa alcoolica al 20 $^0/_0$ e furono bolliti a ricadere per circa 7 ore con questo reattivo.

Sul principio un saggio del prodotto diluito con acqua separò delle goccioline oleose che soffregate con un bastoncino di vetro si solidificarono.

Esse erano probabilmente dell'amido. Il riscaldamento come ho detto fu protratto, e alla fine fu inviata nel pallone della reazione, una corrente di vapor d'acqua, che trasportò seco oltre all'alcool un poco di sostanza oleosa che si raccolse nel distillato acquoso.

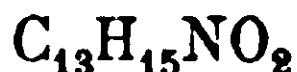
a) Acido ββ-dietilindolenin-α-carbonico.

$$
\begin{array}{ccc}
 & (C_2H_5) & \\
 & C & \\
 \diagup & & \diagdown \\
C_6H_4 & & C - COOH \\
 \diagdown & & \diagup\!\!\diagup \\
 & N &
\end{array}
$$

Il pallone in cui fu eseguita la distillazione contiene ancora una soluzione alcalina. Essa fu raffreddata convenientemente e saturata con una corrente di anidride carbonica. Durante il passaggio del gas si sprigionò dallo sciolto alcalino un odore nitrilieo assai forte dovuto ad acido cianidrico, la presenza del quale fu rivelata mediante le solite reazioni che gli sono proprie; contemporaneamente si separò una piccola quantità di prodotti oleosi che furono eliminati mediante estrazione con etere. La soluzione alcalina fu in seguito liberata per riscaldamento dall'etere che aveva disciolto e raffreddata di nuovo fu trattata, goccia a goccia ed agitando, con acido solforico diluito. Ne precipitò un prodotto bel bianco che dapprima liquido e molto rapidamente cristallizzò e rimase in parte sospeso nella soluzione sotto forma di fiocchi bianchissimi; esso fu separato, dopo due o tre ore di riposo in luogo fresco, per filtrazione e fu seccato nel vuoto.

Cristallizzato ripetutamente dall'etere di petrolio fuse a 125-126°.

Esso è identico sia pel suo punto di fusione che per le proprietà

esteriori e i caratteri di solubilità, all' acido $C_{13}H_{15}NO_2$ ottenuto direttamente dalla ββ-dietil-α-metilindolenina per ossidazione con permanganato.

All'analisi ha dato numeri che corrispondono alla formola

$$C_{13}H_{15}NO_2$$

Infatti:

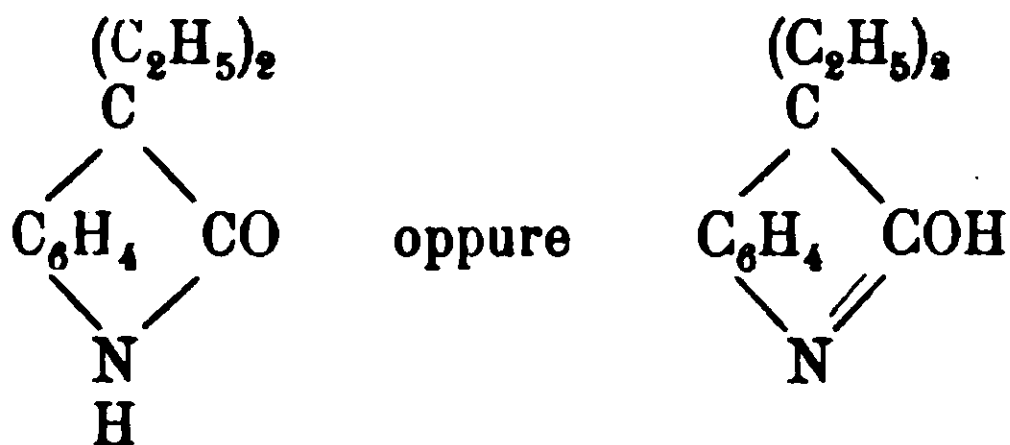
Gr. 0,1470 di sostanza diedero gr. 0,3879 di CO_2 e gr. 0,0969 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{15}NO_2$
C	71,97	71,89
H	7,32	6,91

L'etere estrae dalla soluzione filtrata ancora una piccola quantità di prodotto acido che però è identico al precedente.

b) ββ-dietilindolinone.

```
   (C2H5)2                      (C2H5)2
      C                            C
     / \                          / \
 C6H4   CO      oppure        C6H4   COH
     \ /                          \ //
      N                            N
      H
```

Bibromo-ββ-dietilindolinone. L' altra parte di prodotto distillato venne trattata con acqua di bromo, sciogliendola in acido acetico e versandola in un eccesso di reattivo. La bromurazione avviene rapidamente. Per maggior sicurezza fu ripetuto il trattamento con nuova acqua di bromo. Il prodotto che si precipitò da essa divenne ben tosto cristallino. Si tolse l'eccesso di bromo con anididre solforosa e si separò il prodotto per filtrazione.

Esso tratteneva ancora un poco di bromo libero epperoiò fu sciolto in acido acetico glaciale e fu trattato con poche goccie di anidride solforosa fino a scomparsa della colorazione gialla; per ulteriore diluizione fu riprecipitato ed era bianco e solido.

Venne purificato cristallizzandolo dall' alcool diluito e si separò in bei cristalli incolori e ben definiti, fusibili a 171°.

Analizzati diedero risultati concordanti colla formola

$$C_{12}H_{13}NOBr_2$$

Infatti:

Gr. 0, 2780 di sostanza diedero gr. 0, 4226 di CO_2 e gr. 0, 1016 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{13}NOBr_2$
C	41,46	41,49
H	4,06	3,76

Questo bibromoderivato è solubile in potassa e viene riprecipitato dagli acidi.

Ad accertare ancora meglio la natura di questo derivato e della sua sostanza madre, avrei potuto assoggettarli alle stesse reazioni che Brunner (1) ha praticate sul suo ββ-*dimetilindolinone* ma non ho mai avuto di essi tale quantità da potermi permettere di farlo; ma la costituzione di essi mi sembra anche così posta fuori d'ogni dubbio.

Il liquido passato nella distillazione al vapor d' acqua contiene oltre l'alcool anche un olio. Esso venne estratto con etere.

Il residuo etereo seccato su carbonato potassico calcinato venne distillato nel vuoto, ma bolliva senza alcuna regolarità entro limiti di temperatura molto larghi, anche forse in causa dell'alcool che avea trattenuto, oltrecchè per essere impuro. Esso fu diviso in due parti. Dell'una cercai di fare l'acetilderivato scaldandolo con anidride acetica; siccome però sembrava che non desse un derivato facilmente trattabile, fu ricuperata di nuovo da questa reazione e dal reattivo per digestione con carbonato sodico. Il derivato allora si separò in gran parte cristallino e lo divenne completamente acidificando leggermente con acido cloridrico. Esso si presenta sotto forma di pagliette incroci te o a stella che vennero cristallizzate a più riprese dall'alcool diluito e fusero a 157-158°.

(1) Monatsh. der Chem. 18-95 e seguenti.

All'analisi ha dato numeri che corrispondono bene a quelli calcolati per la formola del ββ-dietilindolinone.

$$C_{12}H_{15}NO$$

Infatti:

I. Gr. 0,1777 di sostanza diedero gr. 0,4958 di CO_2 e gr. 0,1322 di H_2O.

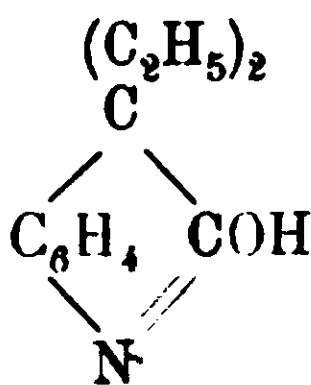
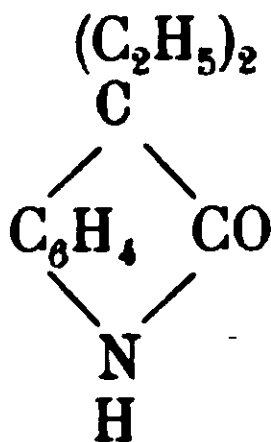
II. Gr. 0,1886 di sostanza diedero 12,3 ccm. di N misurato a 752,5 mm. e a 18°.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{12}H_{13}N$
	I.	II.	
C	76,11	—	76,19
H	8,32	—	7,98
N	—	7,45	7,41

Questo indolinone dà la nota reazione con acido solforico e bicromato, e viene dall'acqua di bromo convertito nel bibromoderivato che passo a descrivere.

Resta così stabilito che la potassa alcoolica esercita sul ββ-dietilindolenin-α-nitrile una duplice azione. In prima linea saponifica il nitrile trasformandolo in acido, secondariamente elimina dalla molecola il gruppo CN e lo rimpiazza con l'ossidrile, cosicchè si forma insieme ad acido cianidrico l'ossiindolenina

$(C_2H_5)_2$
C
/ \\
C_6H_4 COH
\\ //
N

che come sempre accade per corpi di questa costituzione possiede anche la struttura tautomera della precedente

cioè di ββ-dietilindolinone secondario.

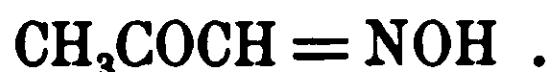
Questa trasformazione costituisce un nuovo processo di formazione degli indolinoni.

Sorgerebbe ora il desiderio di rendersi ragione del comportamento della ββ-dietil-α-metilindolenina coli' acido nitroso, giacchè invero questo suo modo di reagire non trova analogia tra le basi.

A questo proposito, quantunque non credo di risolvere così il proplema, mi sia lecito qui esporre alcune mie idee.

È noto che i chetoni sia con acido nitroso libero o sotto forma del suo etere amilico in presenza di acido cloridrico o di alcoolato sodico, secondo i casi, si convertono negli isonitrosochetoni. Questi derivati che si possono anche riguardare come ossime delle α-chetoaldeidi hanno una certa somiglianza con quella da me ottenuta.

Assumendo come esempio l'acetone, si può notare che esso con nitrito di amile dà l' isonitroso acetone, o aldossima dell' aldeide piruvica

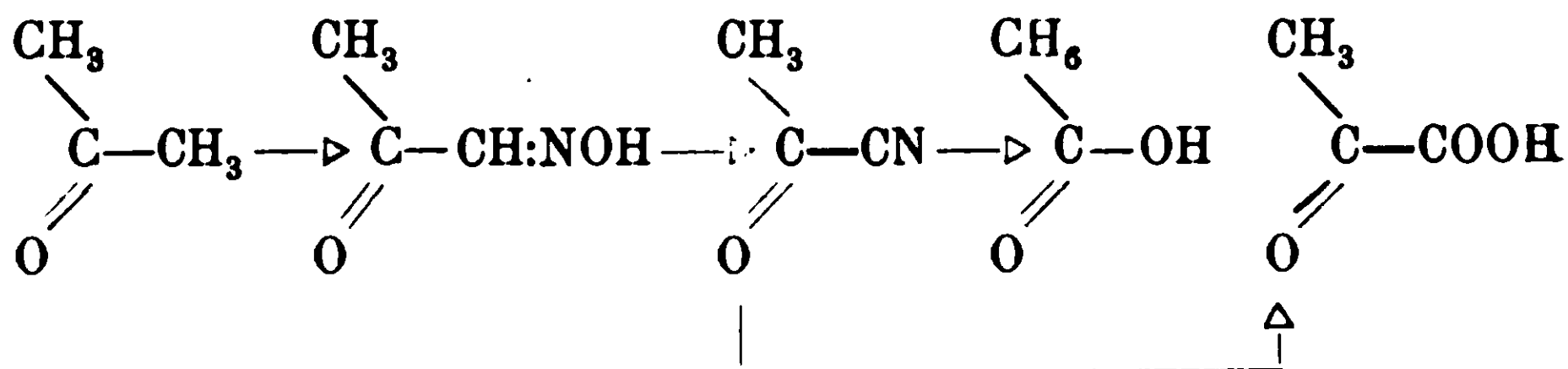
$$CH_3COCH = NOH \ .$$

La quale come tutte le aldossime con anidride acetica si disidrata e fornisce, il nitrile piruvico o cianuro di acetile

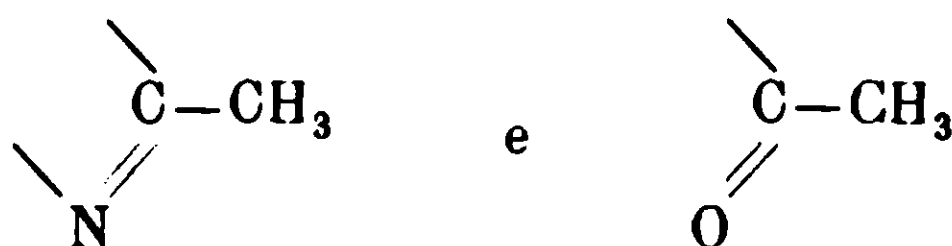
$$CH_3 . CO . CN \ .$$

Il quale secondo che viene trattato con alcali o con acido cloridrico dà o, analogamente ai cloruri di radicali acidi, acido acetico e acido cianidrico; oppure l'acido piruvico che gli corrisponde come nitrile.

La somiglianza di queste successive trasformazioni con quelle da me operate risalta anche dalle formolo se si scrivono nel modo che segue

$$\begin{array}{lllll}
CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_6 & CH_3 \\
\diagdown & \diagdown & \diagdown & \diagdown & \diagdown \\
C{-}CH_3 \longrightarrow & C{-}CH{:}NOH \longrightarrow & C{-}CN \longrightarrow & C{-}OH & C{-}COOH \\
/\!/ & /\!/ & /\!/ & /\!/ & /\!/ \\
O & O & O & O & O \\
\end{array}$$

(the third compound, CH_3COCN, is connected by an arrow to the last, $CH_3COCOOH$)

onde mettere in evidenza la simiglianza dei due aggruppamenti

$$\begin{matrix} \diagdown \\ C-CH_3 \\ \diagdown \quad // \\ N \end{matrix} \quad e \quad \begin{matrix} \diagdown \\ C-CH_3 \\ // \\ O \end{matrix}$$

che esistono nell'acetone e nella indolenina da me studiata.

Questa analogia avrebbe il vantaggio di spiegare le due maniere di saponificazione del nitrile. Benchè si possa fare qualche ipotesi sul meccanismo di formazione dell'ossima, io non ne faccio alcun cenno perchè mi sembra prematuro, non avendo alcuna tra esse tale possibilità da non abbisognare di molti studi e di verifiche sperimentali. Mi riservo lo studio ulteriore di questi derivati e di queste reazioni allo scopo di chiarirne meglio la natura.

Bologna. Istituto chimico della R. Università.

Ricerche sull' azione dei ioduri alcoolici sugli indoli.

SINTESI DEGLI ALCALOIDI PROVENIENTI DALLA METILAZIONE DELL'INDOLO

Memoria di G. PLANCHER.

(*Giunta il 7 ottobre 1898*)

L'azione del ioduro di metile sull'indolo e sugli indoli metilati nel nucleo pirrolico dà origine ad una base della formola

$$C_{12}H_{15}N$$

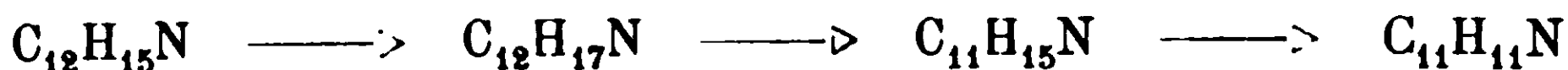
la quale ha formato fin qui il principale oggetto degli studi sopra questa trasformazione degli indoli, sia per parte del suo illustre scopritore E. Fischer [1], sia ancora di Ciamiciam, Zatti, Ferratini.

[1] E. Fischer e Steche. Ann. d. Chem. 242, 349.

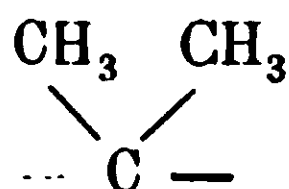
La sua struttura parvo stabilita per le ricerche di quest'ultimo, sul suo prodotto di idrogenazione

$$C_{12}H_{17}N$$

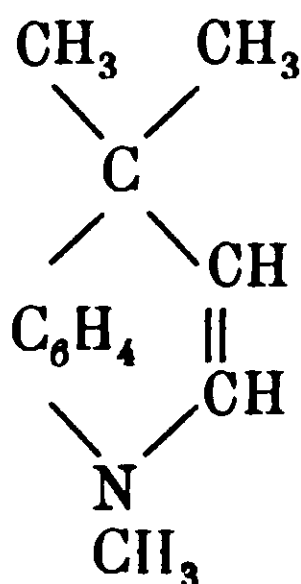
che potè essere convertito in base secondaria, e quindi col metodo di Hoffmann [1] desidrogenato, diede la *α-γ-dimetilchinolina.*

$$C_{12}H_{15}N \longrightarrow C_{12}H_{17}N \longrightarrow C_{11}H_{15}N \longrightarrow C_{11}H_{11}N$$

senonchè la formola che per questo fatto le venne data da Fertini perdette ogni carattere di probabilità in seguito alle ricerche di Ciamician e Piccinini [2].

Essi coll'ossidazione della base primitiva stabilirono che nel complesso molecolare di essa è contenuto un gruppo

```
CH3  CH3
  \  /
 ···C —
```

legato da una parte al nucleo benzenico, e contemporaneamente, dimostrando che la base secondaria idrogenata che da quella si ottiene, al contrario delle vere tetraidrochinoline non può col metodo di diidrogenazione, scoperto dal Tafel [3] essere convertita nella α-γ-dimetilchinolina, come col metodo di Hoffmann.

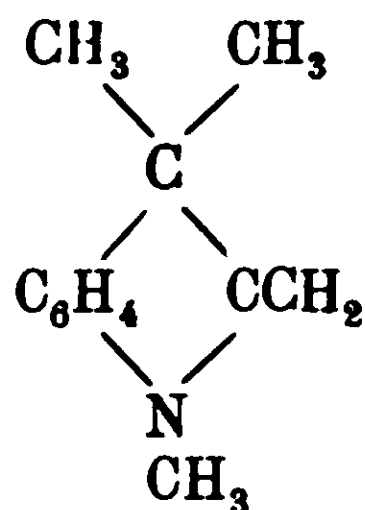
Per dare ragione di questi fatti e di qualched'un'altro osservato da Ciamician e Boeris, pur mantendole il nome di trimetildiidrochinolina proposero la formola

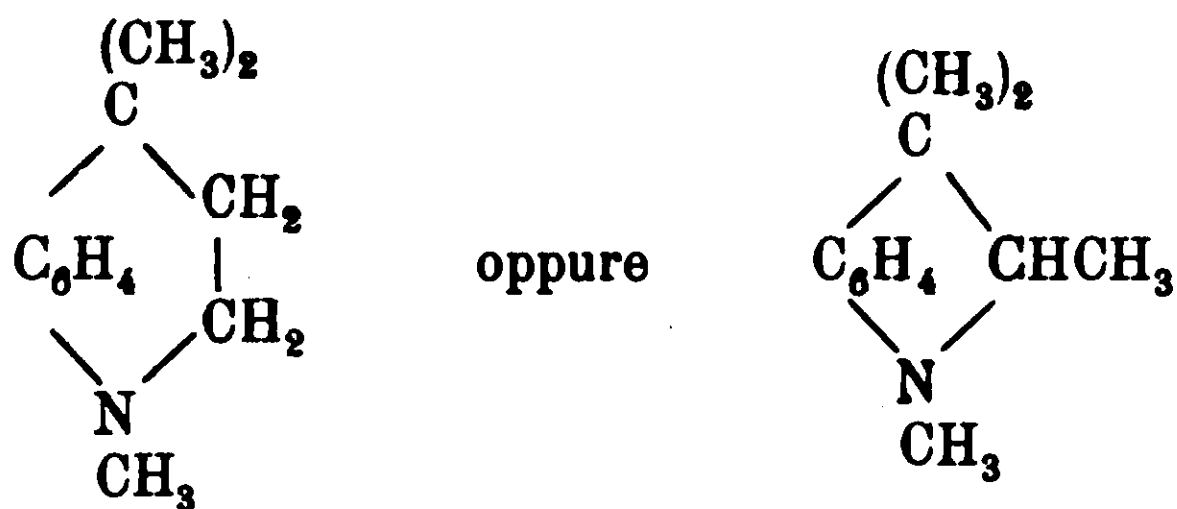
```
 CH3  CH3
   \  /
    C
   / \
      CH
C6H4  ||
      CH
   \ /
    N
   CH3
```

[1] Berichte 17-825.

[2] Gazz. Chim. Ital. 27, I, 780 e seg.

[3] Ber. der. deutsch. Chem. Gesell. 25-1620 e 27-825.

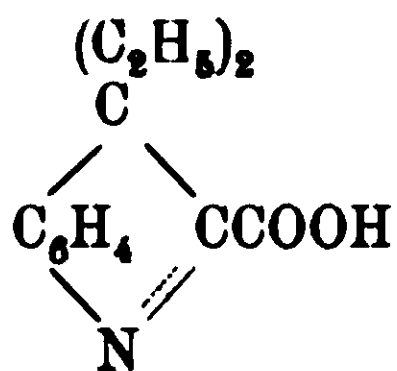
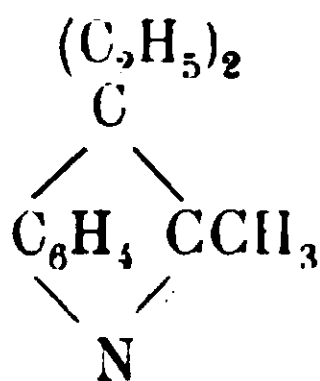
Avendo però osservato nell'alcaloide terziario idrogenato dei non lievi caratteri di somiglianza colla trimetilindolina

```
CH3   CH3
   \ /
    C
   / \
C6H4   CCH2
   \ /
    N
   CH3
```

rimasero in dubbio se la sua costituzione meglio con una o coll'altra delle seguenti formolo si potesse rappresentare

```
 (CH3)2                        (CH3)2
  C                              C
 / \CH2                         / \
C6H4  |          oppure      C6H4  CHCH3
  \ /CH2                        \ /
   N                             N
  CH3                           CH3
```

Tali dubbi espressi per l'alcaloide idrogenato affettavano anche la costituzione della base primitiva e se essa potè, fino agli ultimi tempi, essere chiamata γγ-N-*trimetildiidrochinolina* e formulata come sopra è detto, non è meno vero che tale idea fu espressa colla massima riserva, nè è meno degno di essere dichiarato che la sua costituzione non si ritenne decisa, e che ben lungi dal considerare esaurito l'argomento, lo studio fu condotto avanti con non interrotte ricerche.

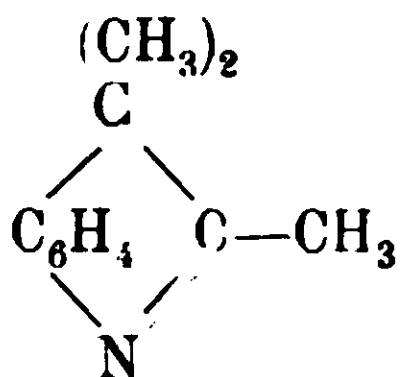
Lo studio da me intrapreso dell'alcaloide $C_{13}H_{17}N$ che si forma dal metilchetolo per azione del ioduro di etile ha portato la questione ad una nuova fase.

Per spiegare l'ossidazione di questa base che conduce all'acido

```
 (C2H5)2
    C
   / \
C6H4   CCOOH
   \ //
    N
```

fui indotto a credere che la sua costituzione potesse assai bene rappresentarsi col seguente schema

nel quale è contenuto un nucleo azotato, non più di sei ma di cinque atomi. Questa idea fu appoggiata in seguito anche dai risultati delle ricerche sull'azione dell'acido nitroso sullo stesso alcaloide, acquistando ancora maggior probabilità; e con ulteriori ricerche potei stabilire che esso possiede la stessa struttura nucleare dell'alcaloide terziario che insieme con esso si forma e da esso può ottenersi per mezzo del ioduro di etile.

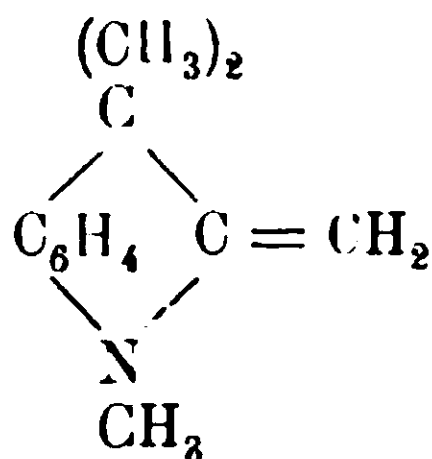
Essendo già noto che quest'ultimo prodotto è il vero analogo della cosidetta *trimetildiidrochinolina*, era naturale pensare che pel-l'azione del ioduro di metile sul metichetolo, come pel ioduro di etile, oltre la *trimetildiidrochinolina* si formasse un alcaloide analogo alla base $C_{13}H_{17}N$, e che esso fosse rappresentato appunto dal prodotto che Fischer potè estrarre dai residui della cristallizzazione del suo iodidrato $C_{12}H_{15}N.HI$ mediante l'acido nitroso, [1] senza però averne la base libera.

Ho già reso noto come potei ottenere questo termine non ancora conosciuto della metilazione dell'indolo, partendo dalla base $C_{12}H_{15}N$ di Fischer; il quale per le sue proprietà mostra tanta somiglianza con quella $C_{13}H_{17}N$ da me prima studiato; e a cui diedi il nome di ββ α-*trimetilindolenina* e la formola

$(CH_3)_2$
C
/ \
C_6H_4 C—CH_3
\ /
N

Esso metilandosi come fa la sua corrispondente, doveva dare la

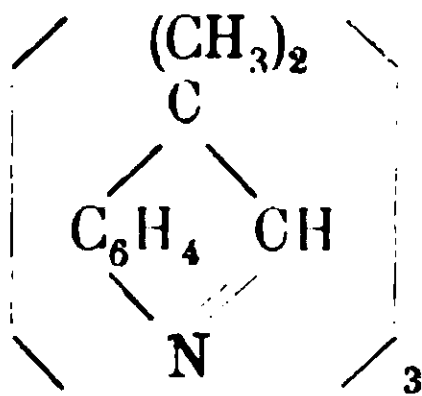
[1] Fischer e Steche, Ann. d. Chem. 242-359.

base di Fischer $C_{12}H_{15}N$, che per ciò che ho detto più sopra ed altrove doveva formularsi così

```
      (CH3)2
        C
       / \
  C6H4    C = CH2
       \ /
        N
       CH3
```

e chiamarsi ββ-N-*trimetil-α-metilenindolina.*

Per confermare le idee concepite sopra la costituzione di questa classe di alcaloidi così interessanti e così nuovi nel loro comportamento ho creduto bene di intrapprendere la sintesi della trimetilindolenina, della trimetilmetilenindolina, e del prodotto dell'ulteriore metilazione di quest'ultima la cosidetta *pentametildiidrochinolina* ([1]).

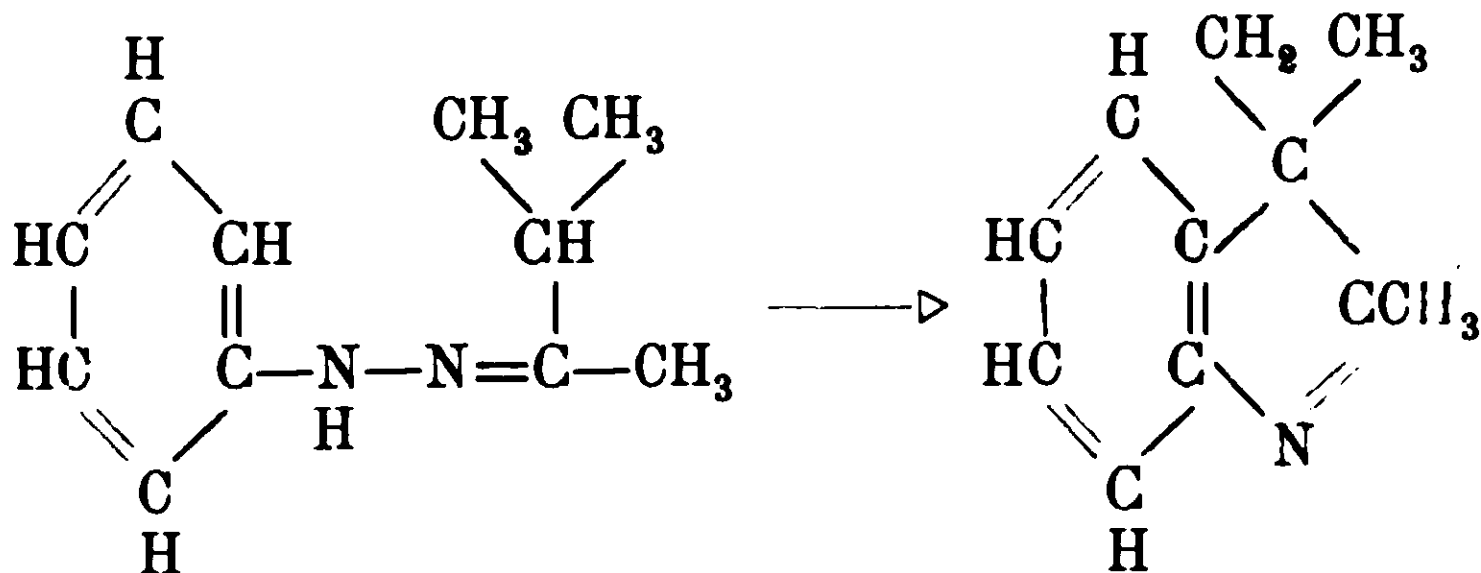
Ho rinvenuto il processo sintetico nel metodo di condensazione applicato da K. Brunner ([2]) al fenilidrazone dell'aldeide isobutirrica.

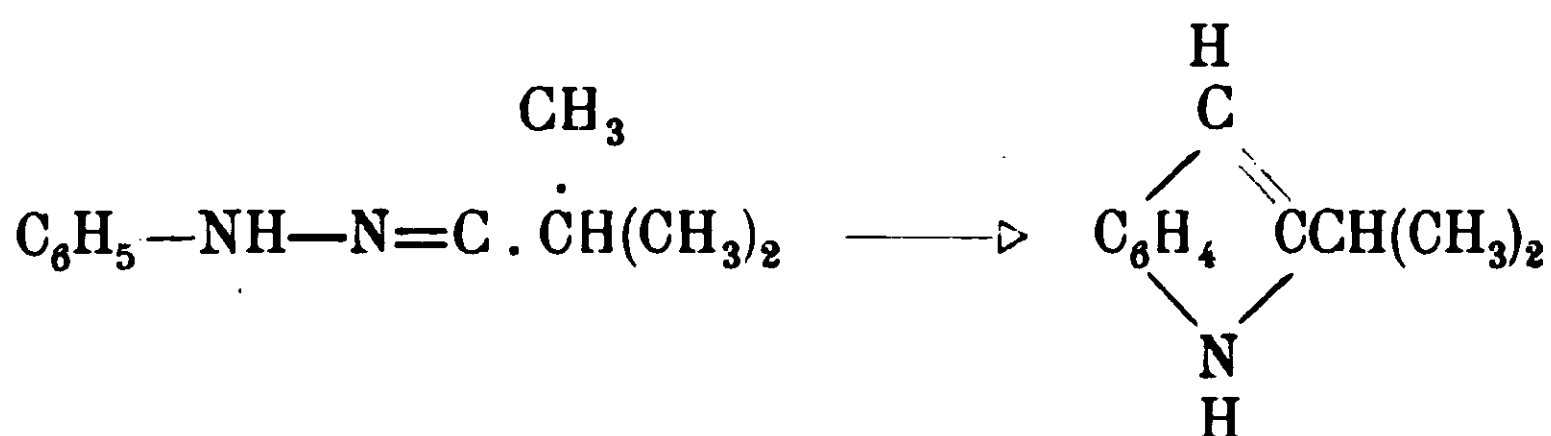
Esso scaldando questo fenilidrazone con cloruro di zinco alcoolieo ottenne una base le cui reazioni vengono assai bene rappresentate dalla formola

Per ottenere la ββ-*α-trimetilindolenina* che non è che l'omologo dell'alcaloide tuttora ignoto (ββ-dimetilindolenina) di cui la base di Brunner è il polimero, ho applicato questo processo al metilisopropilchetone che in certo modo può ritenersi omologo della isobutilaldeide.

La condensazione del fenilidrazone di questo chetone poteva andare nel modo seguente

([1]) Zatti e Ferratini. Gazz. Chil. Ital. 20-711 e 21-325.

([2]) Monatsh. Chem. 16-851, 17-254.

```
      H                                    H  CH2 CH3
      C          CH3 CH3                   C   \  /
    //  \          \  /                  //  \  C
  HC     CH         CH                 HC    C/   \
   |     ||          |      ———▷        |    ||    CCH3
  HC     C—N—N=C—CH3                   HC    C\   //
    \\  /  H                             \\  /  \ N
      C                                    C
      H                                    H
```

dando la *trimetilindolenina* desiderata, ma non era tuttavia escluso che potesse avvenire la vera e propria condensazione indolica formandosi l'*isopropilindolo*

```
                                                  H
                CH3                               C
                 .                              /   \\
C6H5—NH—N=C . CH(CH3)2     ———▷            C6H4      CCH(CH3)2
                                                \   /
                                                  N
                                                  H
```

L'esperienza però ha dimostrato che in essa si forma esclusivamente la *trimetilindolenina*, e non solo usando il metodo blando di condensazione proposto da Brunner, ma ancora fondendo il fenilidrazone con cloruro di zinco granulato.

Questa sintesi oltrecchè per la costituzione della base ottenuta, è interessante per la teoria delle condensazioni dei fenilidrazoni.

Essa mostra in primo luogo che il processo di Brunner è estensibile ai chetoni che hanno un $-\mathrm{CH}\langle$ legato al carbonile, e prova che quando un chetone ha un $-\mathrm{CH}\langle$ ed un $-\mathrm{CH_3}$ legati al carbonile e la condensazione del suo fenilidrazone con cloruro di zinco potrebbe avvenire in due sensi, essa avviene invece esclusivamente a spese dell'H metinico e si forma un'indolenina.

Questo fatto è analogo a quello osservato da E. Fischer per [1] il metiletilchetone e per il metilpropilchetone, i fenilidrazoni dei quali danno luogo, in modo quasi esclusivo all'α-β-dimetilindolo e

(1) Ann. d. Chem. 236-128 e seg.

al α-metil-β-etilindolo; e come questo dimostra che il $-CH_2-$ legato al carbonio carhonilico ha maggior tendenza a dare la condensazione che il CH_3; esso insegna che ancora maggior facilità di condensarsi possiede il $-CH\langle$.

La trimetilindolenina per digestione con ioduro metilico come era da aspettarsi ingenero il iodidrato della ββ-N-*trimetil-α-metilenindolina* (= trimetildiidrochinolina).

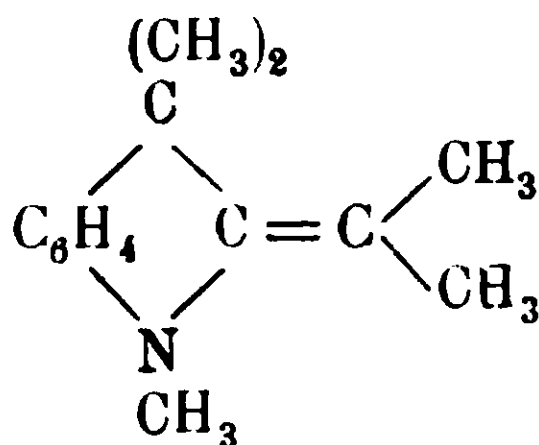
Questa sintesi fu da me resa nota in una pubblicazione preliminare inserita sulla Chemicker Zeitung [1].

Il risultato della metilazione della trimetilindolenina che dà origine alla base di Fischer anzicchè ad una *tetrametilossiindolina*, come si arguirebbe dal comportamento della base di Brunner $(C_{10}H_{11}N)_3$, rendeva certo che la stessa base di Fischer si sarebbe formata in luogo della *tetrametilossiindolina* anche condensando il metilfenilidrazone del metilisopropilchetone.

Questa sintesi che io avevo annunciato nella nota surriferita, e che è la conseguenza più diretta dalla prima, fu da me tosto compiuta, con l'esito aspettato; e venne nel frattempo pubblicata dal K. Brunner [2]. Essa ha lo stesso valore costituzionale di quella da me prima eseguita.

Ancora però poteva restare il dubbio che in questi processi sintetici il metile esterno venisse incluso formando una catena azotata di sei atomi. A togliere questa obbiezione si mostrava opportuna un'altra sintesi.

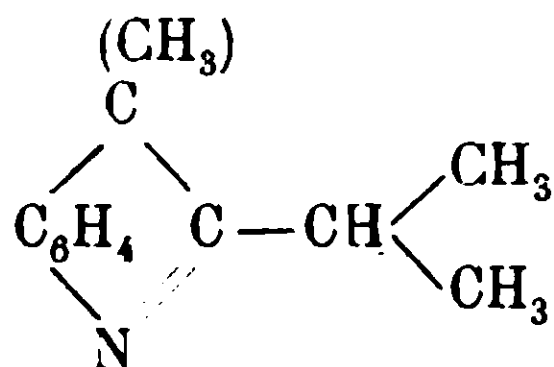
Zatti e Ferratini per ulteriore metilazione della base di Fischer ottennero una base $C_{14}H_{19}N$ che essi chiamarouo allora *pentametildiidrochinolina* [3]. Secondo le nuove idee essa doveva avere la formola

```
          (CH3)2
            C
          /   \          CH3
      C6H4     C = C<
          \   /          CH3
            N
           CH3
```

[1] Chem. Zeit. 62-37.

[2] Ber. der deutsch. chem. Gesell. 31-615.

[3] Gazz. Chem. Ital. 20-711 e 21-325.

e derivare per metilazione da una base :

$$\begin{array}{c} (CH_3) \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_6H_4 \quad C-CH\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \\ \backslash \quad / \\ N \end{array}$$

la quale a sua volta doveva formarsi condensando al solito modo il fenilidrazone del diisopropilchetone.

Io ho eseguita la sintesi di questa base e metilandola l'ho convertita nella ββ-N-*trimetil-α-isopropiledenindolina* (= pentametildiidrochinolina).

È ben chiaro che dal diisopropilchetofenilidrazone non si può formare che la *dimetilisoprodilindolenina*, e che la formazione di un derivato azotato con nucleo chinolinico non è possibile, senza che avvengano trasposizioni molecolari in tal caso poco ammissibili.

Infatti, dovendosi escludere che l'allargamento possa avvenire a spese di uno dei metili che si trovano nel posto β, esso non poteva avvenire che a spese del carbonio terziario dell'isopropile posto in posizione α; il che schematicamente è impossibile.

Queste sintesi confermano quindi pienamente le idee da me in altra memoria espresse sulla costituzione degli alcaloidi provenienti dagli indoli, per azione dei ioduri alcoolici, le quali hanno per esse assunto un alto grado di probabilità.

Quantunque io le riguardi per ora l'espressione più esatta delle nostre conoscenze in materia, non voglio nascondere che esse non servono ancora a spiegare tutti i fatti conosciuti sopra questo gruppo di sostanze ed anzi dirò che alcuni ne esistono che si spiegavano meglio colle formole chinoliniche.

Io non mi fermerò a tali fatti ricordati altrove [1] ma mi limiterò ad osservare che le difficoltà maggiori si incontrano nello spiegare la stabilità dei benzoil- ed acetilderivati sia delle *indolenine*, sia delle *alchilidenindoline*, di fronte al permanganato.

Io credo cha le ipotesi costituzionali da me formulate si potranno estendere anche agli alcaloidi che per azione dei ioduri alcoolici

(1) Gazz. Chim. It. 28, I, 36 e seg.

sono stati ottenuti dal pirrolo e dal tetraidrocarbazolo, lo studio dei quali sarà utile riprendere e potrà forse servire anche a mettere in chiaro alcuni punti oscuri della teoria degli alcaloidi da me considerati.

Io continuerò le ricerche in questo campo e pregherei il signor Brunner di volermi lasciare lo studio di questi derivati se non altro per il tempo e per il lavoro che già ho in essi impiegato.

I.

Condensazione del fenilidrazone del metilisopropilchetone con cloruro di zinco.

ββ-α-trimetilindolenina.

Il chetone da me adoperato proveniva dalla fabbrica di C. A. F. Kahlbaum; la sua purezza fu constatata per mezzo del suo punto di ebollizione 96°.

Il fenilidrazone del metilisopropilchetone si forma alla temperatura ordinaria con spontaneo riscaldamento; a completare la sua reazione si scalda per alcun tempo a bagno maria.

Si impiegano grammi 16 di fenilidrazina per 13 del chetone.

Il prodotto della reazione dopo raffreddamento viene diluito con etere e separato dall'acqua formatasi, con imbuto a chiavetta, si secca con carbonato di potassa calcinato. Distillato nel vuoto passa a 175-176° e alla pressione di 47 mm.

Per eseguirne la condensazione si scaldano 20 grammi del fenilidrazone, con una soluzione precedentemente preparata di 70 grammi di cloruro di zinco granulato, in 45 grammi di alcool assoluto, mediante bagno maria con apparecchio a riflusso ed in corrente di idrogeno. In otto ore la reazione è completa.

La miscela raffreddata è quasi gelatinosa ed odora leggermente d'indolo. Trattandola a poco a poco con 150 ccm. di acido cloridrico al 2 % e raffreddando si separa un corpo bianco cristallino assai abbondante che venne raccolto e spremuto su filtro per mezzo della pompa aspirante. Purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool assoluto, forma dei prismi incolori che fondono quasi senza decomporsi a 225°.

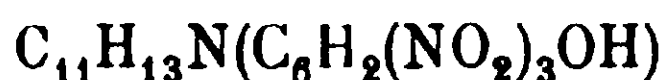
Agitando questo prodotto che consta del sale doppio della base col cloruro di zinco con potassa acquosa si libera l'alcaloide sotto forma di un liquido oleoso che galleggia sull'acqua.

Venne estratta con etere e seccata con potassa fusa. Il residuo etereo distilla nel vuoto a 125-130^0 a 27 mm. di pressione e alla pressione atmosforica a 227-229^0.

Esso è un prodotto incoloro o quasi che si conserva tale anche all'aria ed ha un odore zafferanico alquanto rinfrescante. Essa dà un cloridrato assai solubile in acqua. In tutte le sue proprietà corrisponde alla base, ottenuta per ossidazione della ββ-α-trimetilindolina di Ferratini, e la sua identità fu stabilita per mezzo del suo picrato che fonde a 158^0 e si forma mescolando la base con una soluzione alcoolica di acido picrico.

Questo picrato ha le stesse proprietà di quello ottenuto per l'altra via.

L'analisi ha confermato la sua composizione

$$C_{11}H_{13}N(C_6H_2(NO_2)_3OH)$$

Infatti:

Gr. 0, 2376 di sostanza diedero gr. 0, 4578 di CO_2 e gr. 0, 0968 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{16}N_4O_7$
C	52,55	52,58
H	4,55	4,12

La base ottenuta è quindi la *trimetilindolenina*. Il rendimento è ottimo. Insieme ad essa si forma in quantità molto piccola un prodotto indolieo che per ora non ho esaminato.

Azione del ioduro di metile sulla trimetilindolenina ββ-N-*trimetil-α-metilenindolina.*

La base reagisce anche a temperatura ordinaria col ioduro alcoolico. Per completare più rapidamente la reazione conviene ope-

rare nel modo seguente: si scalda la trimetilindolenina a bagno maria con apparecchio a ricadere chiuso da una colonna di mercurio di 30 ccm. d'altezza, con un eccesso di ioduro di metile. In tre quarti d'ora la reazione è completa. Si ricupera per distillazione il ioduro di metile eccedente e il residuo cristallino si cristallizza ripetutamente dall'alcool assoluto. Si ottengono così dei prismi o delle pagliette incolore fusibili a 253° con decomposizione, identici con quelli del iodidrato della cosidetta trimetildiidrochinolina di Fischer e Steche.

All'analisi ha dato numeri che corrispondono a quelli calcolati per il detto iodidrato.

Gr. 0,3035 di sostanza diedero gr. 0,5372 di CO_2 e gr. 0,1497 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{16}NI$
C	48,00	47,84
H	5,48	5,36

Questo iodidrato trattato con un alcali libera la base, sotto forma di un liquido più leggero dell'acqua, incoloro dapprima, ma che arrossa rapidamente all'aria, e dà un picrato fusibile a 148°, e presenta tutti i caratteri della base descritta da Fischer.

II.

Condensazione del metilfenilidrazone del metilisopropilchetone con cloruro di zinco.

ββ-N-trimetil-α-metilenindolina.

Il metilfenilidrazone si forma facilmente scaldando a bagno maria a ricadere quantità equimolecolari, di metilisopropilchetone e di metilfenilidrazina, in tre ore la reazione è completa. Separato e soccato come il precedente bolle a 130-140° e 40 mm.

Gr. 20 di questo prodotto vennero mescolati con una soluzione

alcoolica fredda di 60 gr. di cloruro di zinco in 50 di alcool assoluto, e vennero lasciati per due giorni alla temperatura ordinaria. La miscela divenne dapprima torbida ed alla fine del secondo giorno era assai densa e quasi pastosa. Diluita con etere secco separò un composto doppio di zinco che venne raccolto alla pompa e lavato con etere.

La soluzione alcoolica eterea spremuta contiene del metilfenilidrazone non ancora condensato. Se ne scaccia l' etere per distillazione e si scalda a ricadere per due o tre ore circa mediante bagno maria. Così facendo se ne ottiene la condensazione quasi completa.

Tanto da quest'ultimi residui, come dal composto zincico le liscivie alcaline liberano una base che in tutti i suoi caratteri eguaglia la *trimetilmetilenindolina* di Fischer.

Fu convertita nel picrato fusibile a 148°, anzi descritto, operando in soluzione alcoolica.

L' analisi di questo derivato conferma l' identità della base da cui proviene.

Gr. 0,2310 di sostanza diedero gr. 0,4550 di CO_2 e gr. 0,0988 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{15}N(C_6H_2(NO_2)_3OH)$
C	53,72	53,75
H	4,75	4,48

Il rendimento di questa condensazione è soddisfacente.

Nel prodotto di essa io non ho potuto rintracciare altro corpo all'infuori della trimetilmetilenindolina.

III.

Condensazione del fenilidrazone del diisopropilchetone con cloruro di zinco.

ββ-*dimetil-α-isopropilindolenina.*

Il primo diisopropilchetone che mi servì in questa ricerca lo ebbi per gentilezza dal prof. Gucci della Università di Siena al quale mi è grato esprimere i miei ringraziamenti; il rimanente era stato ottenuto dalla distillazione dell'isobutirrato di calcio nella fabbrica di prodotti chimici di C. A. F. Kahlbanm di Berlino. e conteneva anche un poco di metilisopropilchetone, bolliva tra 120-130°. In seguito ad esperienze preliminari non ho creduto opportuno purificarlo ulteriormente onde evitare perdite rilevanti di questo materiale assai costoso, e l'ho impiegato tale e quale.

Il suo fenilidrazone si forma meno facilmente che quello precedentemente descritto e conviene scaldare per qualche ora a bagno maria onde agevolare la sua formazione.

Separato come quelli già descritti bolle a 180-185° a 35 mm. circa di pressione.

Venne condensato usando lo stesso procedimento usato per il fenilidrazone del metilisopropilchetone.

Non potei avere un composto doppio di zinco e della base cristallizzabile; forse in causa della poco purezza del prodotto impiegato; epperò alcalizzai con potassa caustica tutta la massa, fino a sciogliere quasi tutto l'idrato di zinco ed estrassi ripetutamente il prodotto con etere. Il residuo etereo venne sciolto in acido cloridrico fumante e in seguito diluito con 8-10 volumi di acqua distillata; mediante ripetuti trattamenti con etere fu asportata la parte non basica del prodotto ed il cloridrato della base venne filtrato per doppio filtro fino ad averne una soluzione limpida. Da esso si rimise in libertà la base che estratta con etere e seccata su potassa fusa fu distillata in corrente d'idrogeno. Bolliva a 250-260 a 750 mm. Il distillato si rapprese in una massa cristallina, composta di foglietto intrise di sostanza oleosa. Fu spremuto alla pompa, previo raffreddamento e fu lavato con poco etere di pe-

trolio fortemente raffreddato. I cristalli furono purificati per ripetute cristallizzazioni dall' etere petrolico. Essi sono bei prismi incolori di notevoli dimensioni e fondono a 80°, con lieve rammollimento precedente.

La sua analisi ha dimostrato che gli compete la formola

$$C_{13}H_{17}N$$

I. Gr. 0,1993 di sostanza diedero gr. 0,6072 di CO_2 e gr. 0,1650 di H_2O.

II. Gr. 0,2042 di sostanza diedero 12,8 ccm. di N misurato a 7° e a 765 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{13}H_{17}N$
	I.	II.	
C	83,14	—	83,42
H	9,19	—	9,10
N	—	7,65	7,49

A questa base per la sua sintesi spetta il nome e la costituzione di *ββ-dimetil-α-isopropilindolenina.*

Essa è incolora e si serba tale per lungo tempo anche in contatto all'aria. Ha poco odore, ma i suoi vapori sono leggermente rinfrescanti e pungenti come quelli delle altre due indolenine più volte mentovate. Si salifica bene anche cogli acidi diluiti, ed è stabile al permanganato.

Essa possiede la molecola semplice corrispondente a

$$C_{13}H_{17}N$$

come viene dimostrata dalla determinazione di peso molecolare eseguita col metodo crioscopico usando come solvente il benzolo.

Concentrazione	Abb. termometrico	P. m. (K = 50)
0,5381	0,1450	186
1,4578	0,4025	181
	Calcolato per $C_{13}H_{17}N$ pm. =	187

Essa dà col metodo di Schotten e Baumann un benzoil derivato, ma non reagisce coll'acido nitroso.

Nell' etere petrolio di lavamento e nell' olio spremuto restano ulteriori quantità di questa base, la quale si può ricuperare liberandola dapprima del solvente mediante salificazione con acido cloridrico, spostandola dal suo sale ed estraendola con etere e dopo averla seccata con potassa fusa, convertendola in picrato. Le altre basi che l'accompagnano danno dei picrati poco solubili mentre il suo picrato resta in soluzione. Se si opera con soluzioni alcooliche convenientemente concentrate, il picrato rimasto in soluzione distillato a vapore con potassa dà una base che solidifica prontamente nel distillato e può essere purificata nel modo sopradetto.

Azione del ioduro di metile sulla dimetilisopropilindolenina

ββ-N-*trimetil-α-isopropilidenindolina.*

Il ioduro di metile, reagisce anche a bassa temperatura e alla pressione ordinaria, su questo alcaloide: scaldando però in tubo chiuso a 100° per 2 ore si ottiene lo stesso prodotto, ma la reazione si completa più rapidamente. Il iodidrato della base formatasi è solido; lavato con etere acetico anidro rimase quasi incoloro. Fu purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool assoluto. Ciò facendo conviene però operare ripidamente giacchè in presenza prolungata dell'aria, la base si libera e per ossidazione dell'acido iodidrico il iodio ingeneratosi converte il iodidrato nel periodura che si presenta sotto forma di aghi bruni che inquinano il prodotto principale.

Questo iodidrato è incoloro e consta di prismi o scagliette che fondono a 185°, con decomposizione.

All'analisi ha dato numeri che corrispondono alla formola

$$C_{14}H_{19}N . HI$$

Gr. 0,2986 di sostanza diedero gr. 0.5592 di CO_2 e gr 0,1709 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{19}N.HI$
C	51,08	51,05
H	6,40	6,12

Le sue proprietà sono quelle stesse che Zatti e Ferratini [1] e Piccinini [2] hanno riscontrate nel iodidrato della loro *pentametil-diidrochinolina.* I primi però danno per punto di fusione di questo corpo 173°, Piccinini invece 178-179°. Io non dubitato punto, però, che tale differenza non dipenda da altro che dalla diversa provenienza dei preparati.

L'identità della mia base con quella di Zatti e Ferratini emerge da quello che segue.

Il iodidrato con le liscivie alcaline libera l'alcaloide, che arrossa all'aria, ma più lentamente che la corrispondente *trimetilmetilenindolina.*

Trattando la base con soluzione alcoolica di acido picrico si ottiene il picrato fusibile a 128° descritto da Piccinini.

Il *cloroaurato* si ottiene convertendo il iodidrato in cloridrato a mezzo del cloruro di argento di fresco precipitato e trattando la soluzione con cloruro aurico. Si depone dapprima pastoso e quindi si rapprende in cristalli giallo chiari. Cristallizzato una volta dall'acido cloridrico diluito fuse a 150° con decomposizione.

Alla base spetta ora il nome di ββ-*trimetil-α-isopropilidenindolina.*

Queste ricerche verranno proseguite.

Bologna. Istituto Chimico della R. Università.

---

(1) Loco citato.

(2) Gazz. Chim Ital. 28, II, 45 e 46,

Reazioni della mercurioanilina; nota di G. MONTECCHI.

(Giunta il 5 settembre 1898).

La facilità colla quale la mercurioanilina perde il mercurio anche per opera di blandi reattivi e specialmente per opera dei composti solforati aveva fatto nascere la speranza di operare per mezzo suo qualche sintesi importante. All'atto pratico però si constatò che nelle reazioni fra i composti solforati e la mercurioanilina hanno luogo dei fenomeni secondari dovuti alla tendenza che ha il radicale C^6H^5NH di addizionarsi idrogeno per produrre anilina.

Riferirò nondimeno i risultati ottenuti sperimentando con tiourea e difeniltiourea.

Tiourea e mercurioanilina.

Una grammimolecola di tiourea fu macinata insieme a piccola quantità di acqua e si aggiunse poi, agitando vivamente, un po' più di una grammimolecola di mercurio-anilina. Si ebbe una reazione immediata accusata dalla produzione di solfuro di mercurio. Si riprese la massa con acqua bollente e si filtrò: il filtrato, concentrato sul bagno maria, abbandonò delle tavole rombiche scolorite le quali, fatte ricristallizzare dall'acqua, si mostrarono fusibili a 205°, solubili discretamente nell'alcool, insolubili nell'etere.

Diede all'analisi i numeri seguenti:

I. gr. 0,4390 di sostanza diedero gr. 0,4659 di CO^2 e gr. 0,1972 di H^2O.

II. gr. 0,4715 di sostanza diedero gr. 0,4977 di CO^2 e gr. 0,2143 di H^2O.

Questi numeri, i caratteri fisico-chimici sopra esposti indicano che la sostanza formatasi è la *diciandiamide*.

	Calcolato per $C^2H^4N^4$	Trovato I.	Trovato II.
C %	28,57	28,94	28,78
H %	4,76	4,99	5,05

La reazione tra la mercurio-anilina e la tiourea si compie adunque nel senso che i radicali C^6H^5NH della mercurio-anilina producono anilina a spese dell' idrogeno ammoniacale della tiourea; si forma solfuro di mercurio e momentaneamente cianamide che poi si converte, come ne ha grande facilità, in diciandiamide.

Difeniltiourea e mercurio-anilina.

Quantità equimolecolari delle due sostanze furono mescolate intimamente entro mortaio, inumidendo leggermente la massa con soluzione acquosa di anilina. Si ebbe un sensibile innalzamento di temperatura, e si formò una massa pastosa, nera, che venne lasciata a sè per alcune ore e poscia esaurita con alcool bollente. Si ricuperò per distillazione il solvente filtrato e si ebbe un residuo oleoso che presto si rapprese in massa cristallina composta di aghi scoloriti. Questo prodotto cristallizzato dall' alcool metilico fondeva a 145°. Si mostrò insolubile o quasi nell' acqua, solubile discretamente nell' alcool ed anche nel ligroino bollente.

All' analisi diede i numeri seguenti:

I. gr. 0,4103 di sostanza diedero gr. 1,1951 di CO^2 e gr. 0,2432 di H^2O.
II. gr. 0,3900 di sostanza diedero gr. 1,1401 di CO^2 e gr. 0,2173 di H^2O.
III. gr. 0,3277 di sostanza diedero cc. 41,6 di N; B 754 t. 22.

Questi numeri corrispondono alla composizione della *trifenilguanidina*:

	Calcolato per $C^{19}H^{17}N^3$	Trovato		
		I.	II.	III.
C %	79,44	79,45	79,73	—
H %	5,92	6,59	6,25	—
N %	14,64	—	—	14,26

Che si trattasse veramente di trifenilguanidina, oltre che dalla composizione chimica sua, se ne ebbe prova dall' esame dei sali che se ne prepararono.

Evidentemente nella reazione tra una molecola di difenilsolfurea

e una di mercurioanilina si ha produzione di una molecola di anilina la quale si forma a spese di due radicali C^6H^5NH.

Il residuo bivalente C^6H^5N prende il posto dello solfo e così si genera quel prodotto, insieme al solfuro di mercurio.

Istituto chimico farmaceutico della R. Università di Parma. Luglio 1898.

Sopra alcuni composti mercurio-alcaloidici; nota di L. PESCI [1].

(Giunta il 5 settembre 1898).

Vengono qui brevemente riassunti i lavori che si riferiscono ai composti organo-mercurici ottenuti da diversi alcaloidi; ma specialmente si mettono in rilievo i fatti che riguardano le combinazioni ottenute dalle amine aromatiche, siccome quelli che presentano, per ora, la maggiore importanza.

I.

Le sostanze che si producono facendo reagire le amine aromatiche coi sali mercurici, sono assai numerose ed alcune di esse furono già da assai tempo, da varii autori, descritte; ma furono sempre considerate o come prodotti di combinazione diretta tra quegli alcaloidi ed i sali mercurici, oppure come derivati di radicali ipotetici più o meno complessi.

Le nuove ricerche hanno dimostrato che tra quei sali e quegli alcaloidi si ha una profonda reazione alla quale, in determinati casi, prende parte il nucleo benzenico in quanto l' idrogeno di questo nucleo è parzialmente sostituito dal mercurio, mentre questo metallo va poi sempre a congiungersi all' azoto prendendovi una funzione molto somigliante a quella che esso ha nei composti mercuriammonici.

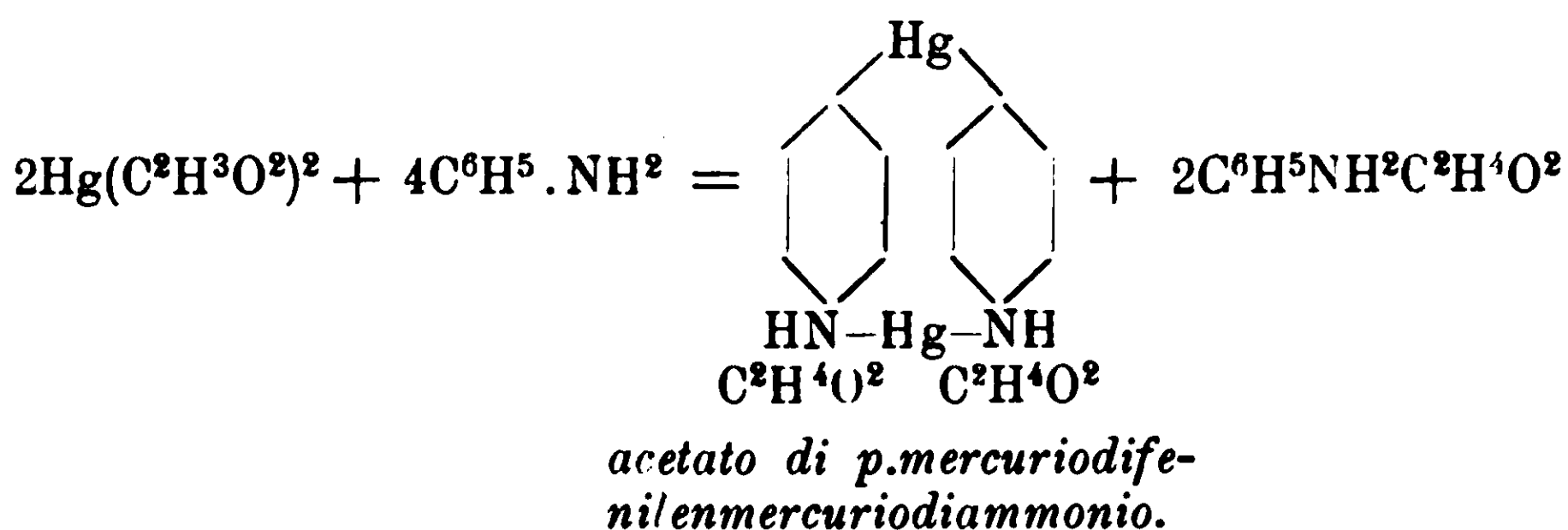
[1] Rassegna dei lavori fatti dall' autore e da' suoi allievi nell' Istituto di chimica farmaceutica dell' Università di Parma (1892-1898).

I fatti di indole generale finora osservati conducono alle seguenti conclusioni:

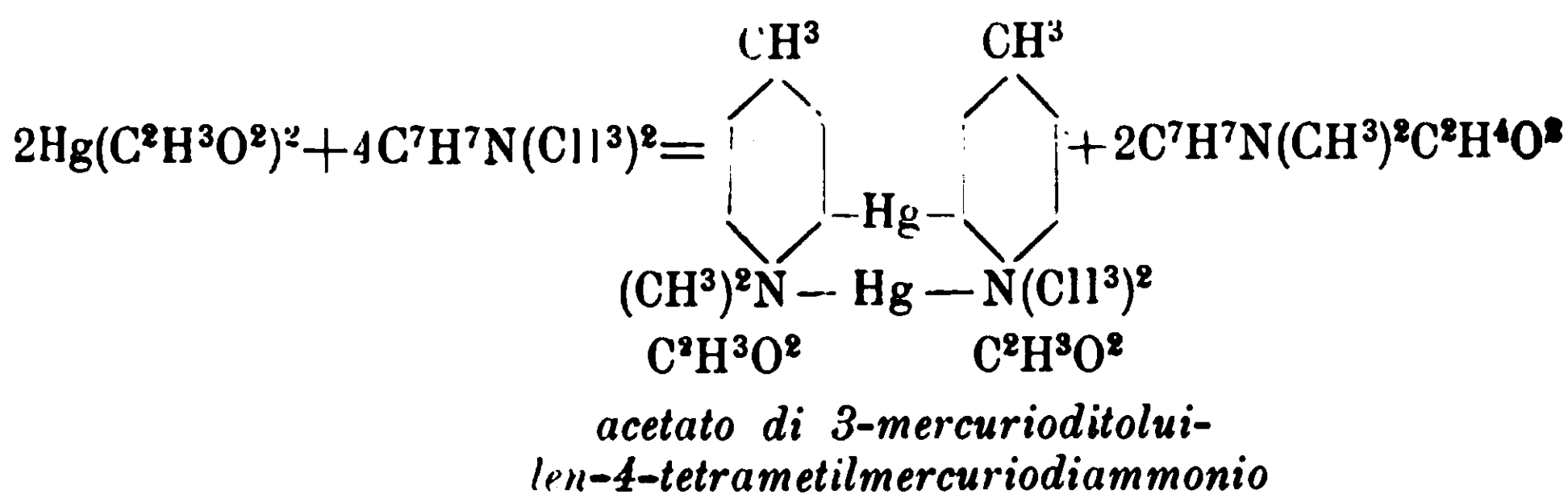
I) Quando una amina aromatica, avente l'amidogruppo nel nucleo benzenico e nessun altro sostituente nel nucleo stesso, reagisce con un sale di mercurio, si produce un composto che rappresenta un sale di una metallamina complessa, costituita da una doppia molecola dell' alcaloide reagente nella quale sono collocati due atomi di mercurio. Questi due atomi di mercurio sono legati l'uno ai nuclei (mercurio aromatico), in posizione *para* e l'altro ai due atomi di azoto (mercurio ammonico).

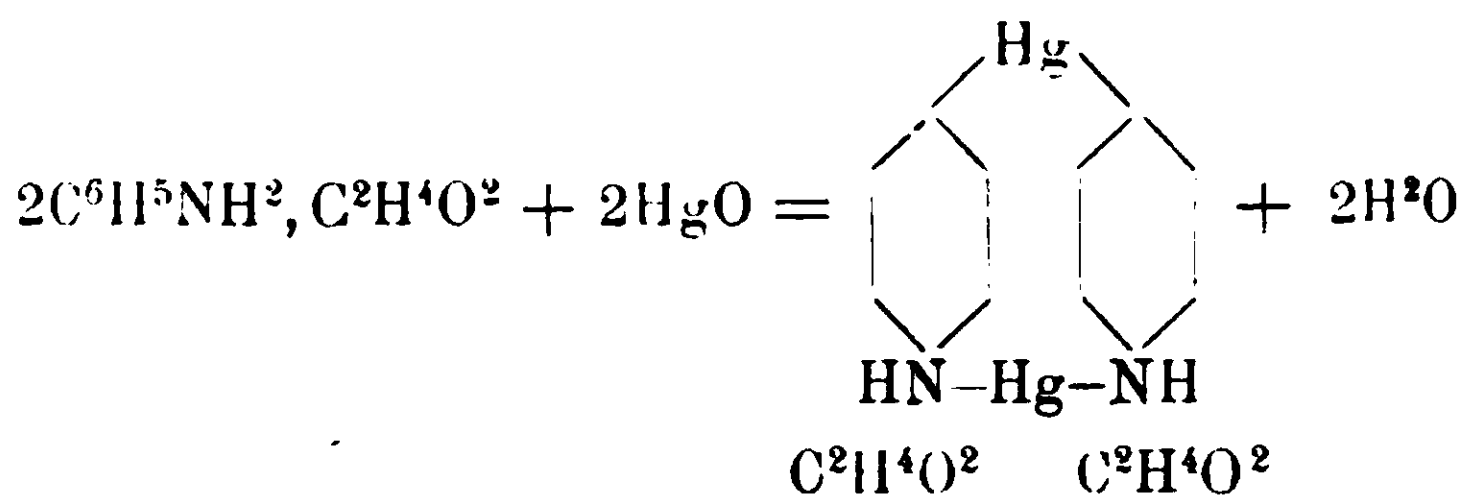
Esempio:

$$2Hg(C^2H^3O^2)^2 + 4C^6H^5.NH^2 = \begin{matrix} & Hg & \\ C^6H^4 & & C^6H^4 \\ HN & -Hg- & NH \\ C^2H^4O^2 & & C^2H^4O^2 \end{matrix} + 2C^6H^5NH^2C^2H^4O^2$$

acetato di p.mercuriodifenilenmercuriodiammonio.

II) Quando un sostituente occupa la posizione *para*, il mercurio aromatico prende il posto *3* rispetto a quel sostituente. Così almeno fu verificato per i composti ottenuti dalla paratoluidina e dalla dimetilparatoluidina.

$$2Hg(C^2H^3O^2)^2 + 4C^7H^7N(CH^3)^2 = \begin{matrix} CH^3 & & CH^3 \\ C^6H^2 & -Hg- & C^6H^2 \\ (CH^3)^2N & -Hg- & N(CH^3)^2 \\ C^2H^3O^2 & & C^2H^3O^2 \end{matrix} + 2C^7H^7N(CH^3)^2C^2H^4O^2$$

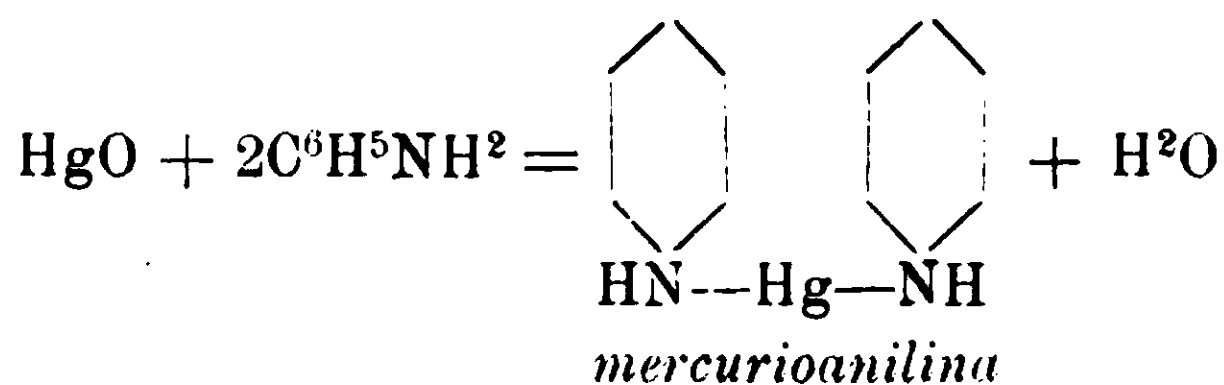
acetato di 3-mercurioditoluilen-4-tetrametilmercuriodiammonio

III) Gli stessi composti si possono molte volte ottenere trattando i sali degli alcaloidi con ossido giallo di mercurio.

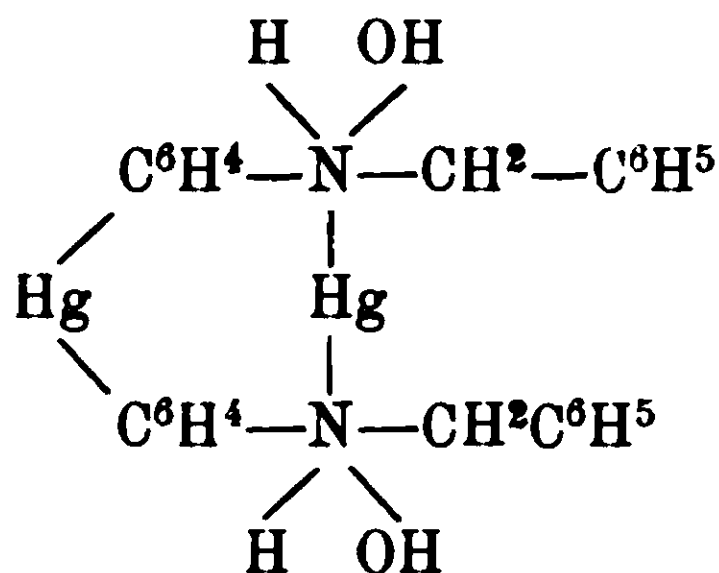
$$2C^6H^5NH^2, C^2H^4O^2 + 2HgO = \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{(structural formula: two benzene rings bridged by Hg, each joined through NH to Hg)} \\ \text{HN–Hg–NH} \\ C^2H^4O^2 \quad C^2H^4O^2 \end{array} + 2H^2O$$

IV) I sali di queste metallamine complesse si combinano generalmente con grande facilità ai corrispondenti sali degli alcaloidi dai quali provengono; per cui nelle reazioni tra questi alcaloidi ed i sali di mercurio si formano quasi sempre di tali doppie combinazioni. Soltanto nelle reazioni nelle quali il sale mercurico impiegato è l'acetato si evitano, in generale, tali combinazioni.

V) In alcuni casi fu possibile far reagire direttamente quegli alcaloidi o loro derivati con ossido mercurico e si ottennero pure delle combinazioni mercurio-alcaloidiche; in queste condizioni però il mercurio non si legò al nucleo ma esclusivamente all'azoto ed assunse quindi solamente la funzione mercuriammonica.

Esempio:

$$HgO + 2C^6H^5NH^2 = \begin{array}{c} \text{(two benzene rings)} \\ \text{HN—Hg—NH} \end{array} + H^2O$$

mercurioanilina

VI) Il mercurio che va a congiungersi all'azoto aumenta in modo assai considerevole il carattere positivo dell'amidogruppo: perciò i mercurioalcaloidi contenenti mercurio ammonico sono dotati di proprietà basiche gagliarde.

VII) Quando si tratti di amine aromatiche non contenenti l'amidogruppo direttamente congiunto al nucleo benzenico, il mercurio non si lega al nucleo stesso. Colla benzilamina diffatti e colla benzilanilina si ottennero, mediante i sali mercurici, i sali corrispondenti agli idrossidi seguenti:

$C^6H^5 - CH^2 - NHgH.OH$

idrato di mercuriobenzilammonio

```
              H   OH
               \ /
        C⁶H⁴—N—CH²—C⁶H⁵
       /       |
     Hg        Hg
       \       |
        C⁶H⁴—N—CH²C⁶H⁵
               / \
              H   OH
```

idrato di p-mercuriodifenilendi-benzilmercuriodiammonio.

VIII) I caratteri del mercurio collegato al nucleo sono molto diversi da quelli che possiede il mercurio collegato all' azoto. Il primo è molto difficilmente riconoscibile mediante le reazioni ordinarie e non può essere slegato da' suoi vincoli se non per opera di reattivi molto gagliardi; mentre l' altro risponde facilmente ai reattivi usuali del mercurio.

L' inserzione del mercurio a contatto del nucleo benzenico non avviene adunque quando le amine aromatiche aventi l' amidogruppo inserito nel nucleo reagiscono allo stato libero con ossido di mercurio, ma si verifica soltanto quando esse reagiscono coi sali di quel metallo, oppure quando l' ossido agisce, non più sugli alcaloidi liberi, ma sopra i loro sali. Nel quale ultimo caso al primo momento della reazione si formano gli elementi occorrenti a che il fenomeno si compia secondo le sopracennate condizioni, cioè sale mercurico ed alcaloide libero.

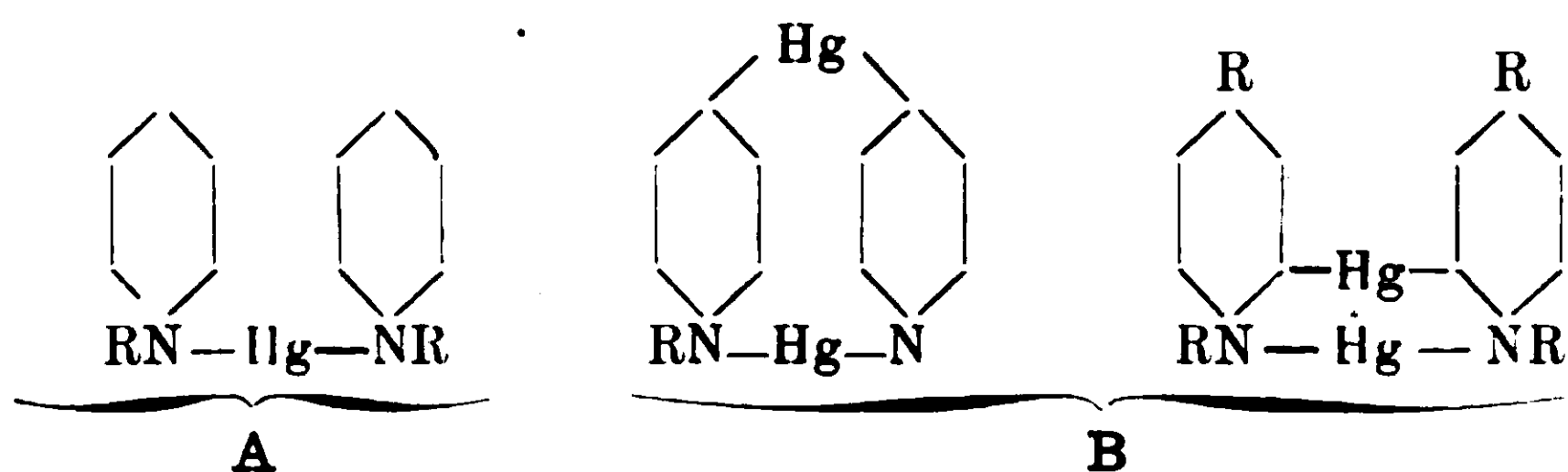
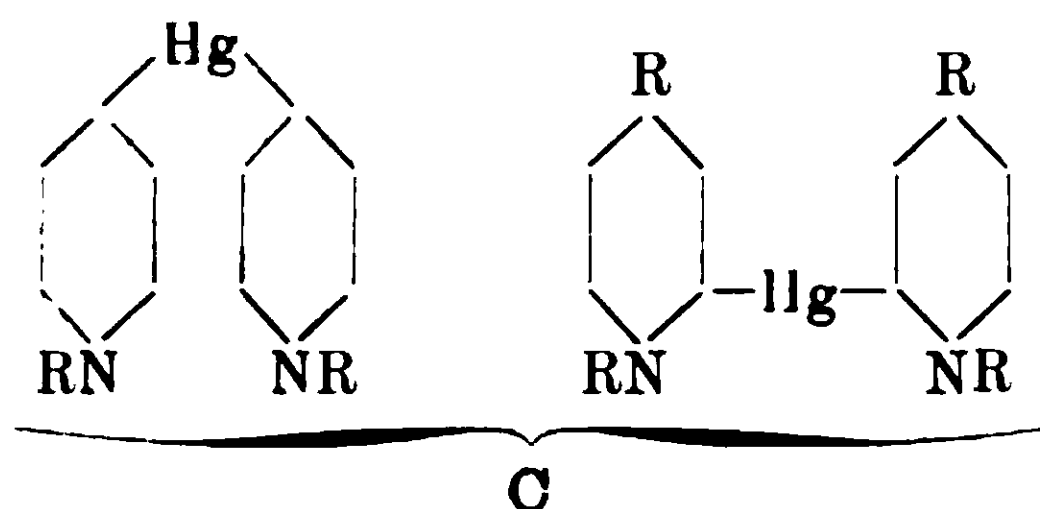
Appare quindi evidente come l' ossigeno dell' ossido di mercurio non abbia la virtù di provocare la separazione dell'idrogeno benzenico, ma come tale virtù l' abbiano invece i radicali negativi degli acidi al mercurio combinati nei sali di questo metallo, radicali che tendono a produrre l' acido rispettivo.

Questi fatti si accordano con quelli in altro campo osservati dal Tafel [1] e sui quali ha fondamento il processo deidrogenante che questo Autore ha immaginato. Infatti in quel processo, che veramente si applicò soltanto all' idrogeno addizionale al nucleo, si impiegano tanti residui acidi negativi (salificati con un metallo pesante) quanti sono gli atomi di idrogeno che si vogliono asportare.

---

[1] Ber. XXV, 1620, XXVII, 824, 826.

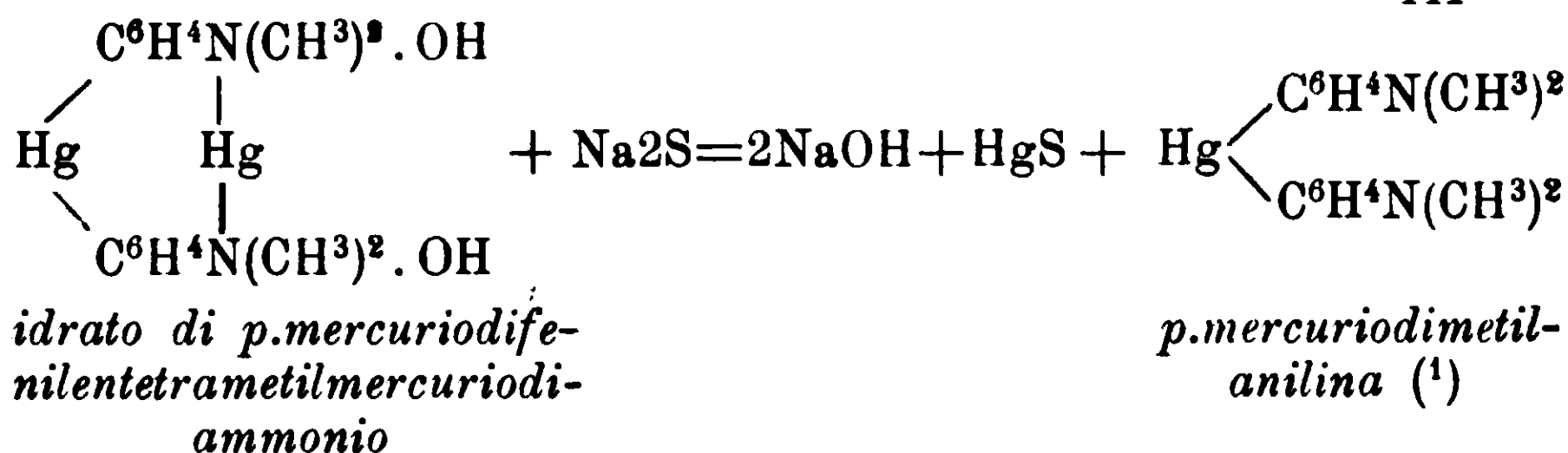
II.

Dalle amine aromatiche aventi l' amidogruppo inserito nel nucleo si possono adunque ottenere diversi prodotti mercuriali, come dagli schemi seguenti:

Oltre a ciò, mediante opportuni processi analitici o sintetici si possono preparare mercurio-alcaloidi del tipo:

Si conoscono quindi composti mercurio-alcaloidici con solo mercurio ammonico (**A**), altri con solo mercurio aromatico (**C**) ed altri finalmente contenenti le due forme di mercurio insieme (**B**).

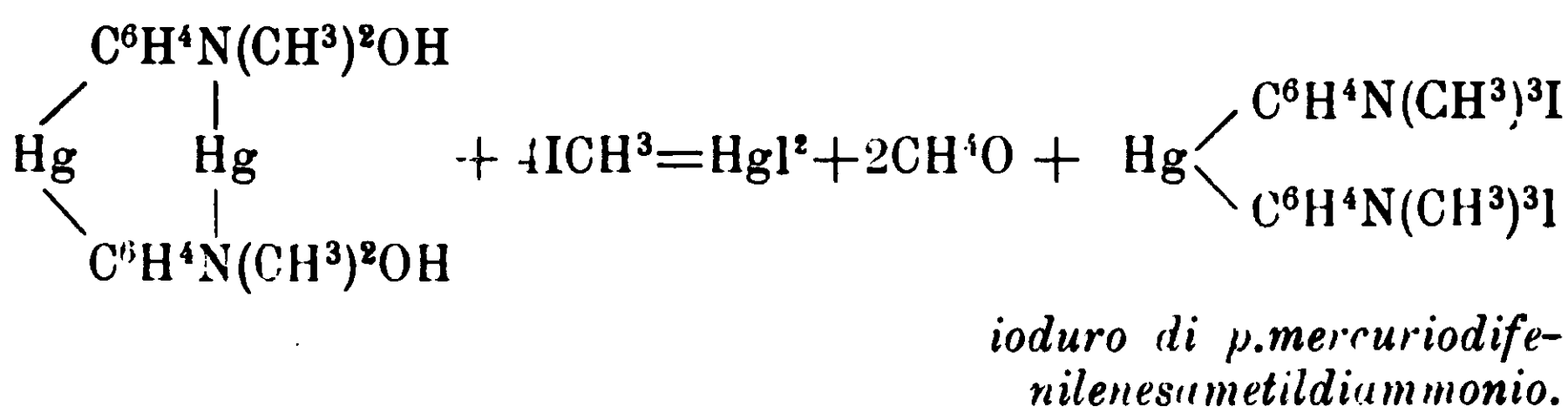
La funzione del mercurio contenuto in questi composti e quindi la costituzione dei composti stessi si può stabilire in base ai fatti seguenti:

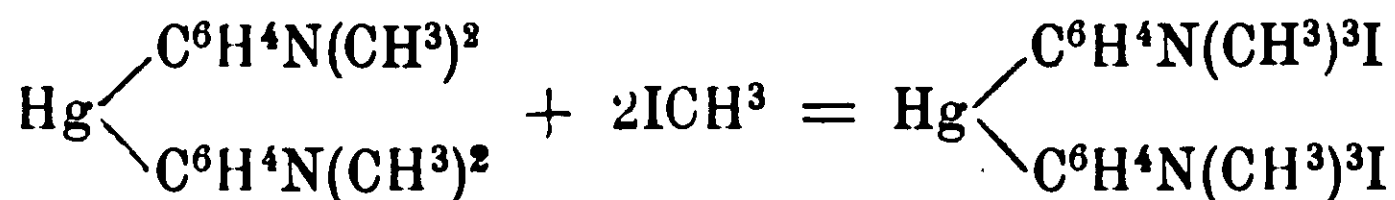
1) I mercurio-alcaloidi del tipo B trattati con solfuri alcalini in quantità calcolata perdono il solo mercurio ammonico e forniscono derivati del tipo C, derivati la costituzione dei quali si può stabilire producendoli sinteticamente facendo reagire le corrispondenti bromoamine con amalgama di sodio

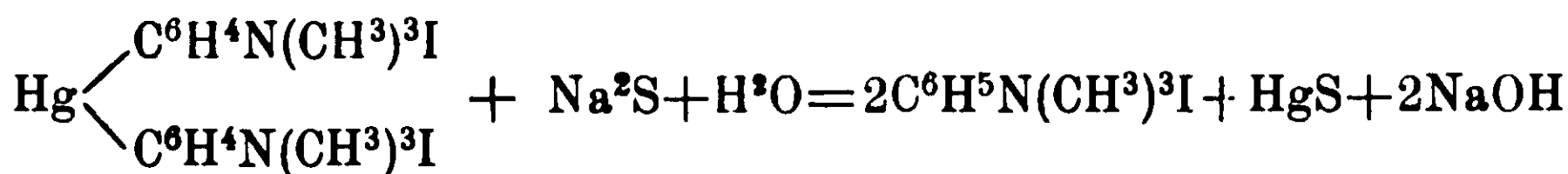
$$Hg\begin{cases} C^6H^4N(CH^3)^2.OH \\ | \\ Hg \\ | \\ C^6H^4N(CH^3)^2.OH \end{cases} + Na2S = 2NaOH + HgS + Hg\begin{cases} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \end{cases}$$

idrato di p.mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio — *p.mercuriodimetilanilina* [1]

2) Gli stessi mercurio-alcaloidi trattati con ioduro di metile perdono il solo mercurio ammonico: quello aromatico resta inattaccato. Intanto avviene la metilazione del residuo ammoniacale e si forma un ioduro di un ammonio complesso. Esempio:

$$Hg\begin{cases} C^6H^4N(CH^3)^2OH \\ | \\ Hg \\ | \\ C^6H^4N(CH^3)^2OH \end{cases} + 4ICH^3 = HgI^2 + 2CH^4O + Hg\begin{cases} C^6H^4N(CH^3)^3I \\ C^6H^4N(CH^3)^3I \end{cases}$$

ioduro di p.mercuriodifenilenesametildiammonio.

Identici composti si producono metilando direttamente mercurio-alcaloidi del tipo C:

$$Hg\begin{cases} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \end{cases} + 2ICH^3 = Hg\begin{cases} C^6H^4N(CH^3)^3I \\ C^6H^4N(CH^3)^3I \end{cases}$$

Questi ioduri per azione del solfuro di sodio forniscono ioduri di ammonî ben noti:

$$Hg\begin{cases} C^6H^4N(CH^3)^3I \\ C^6H^4N(CH^3)^3I \end{cases} + Na^2S + H^2O = 2C^6H^5N(CH^3)^3I + HgS + 2NaOH$$

3) L'iposolfito di sodio, il ioduro di potassio, il bromuro d'ammonio, cioè i reattivi analizzatori dei composti mercuriammonici [2] sono del tutto inattivi sopra i composti del tipo C cioè sopra quelli

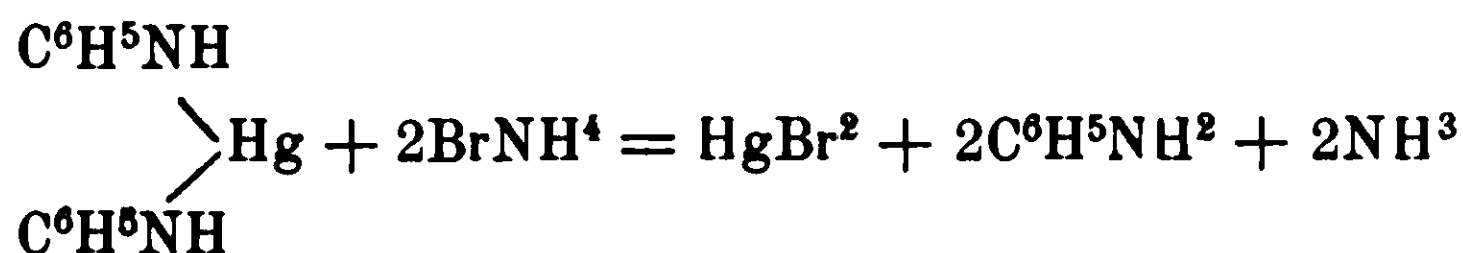
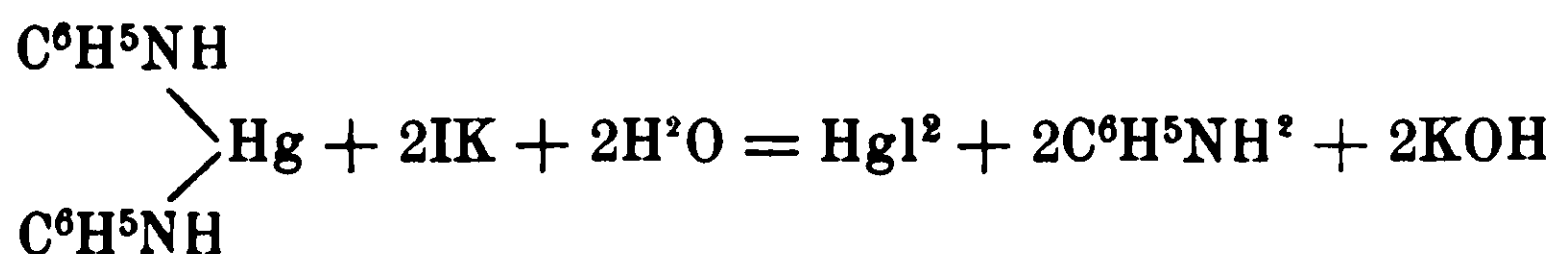
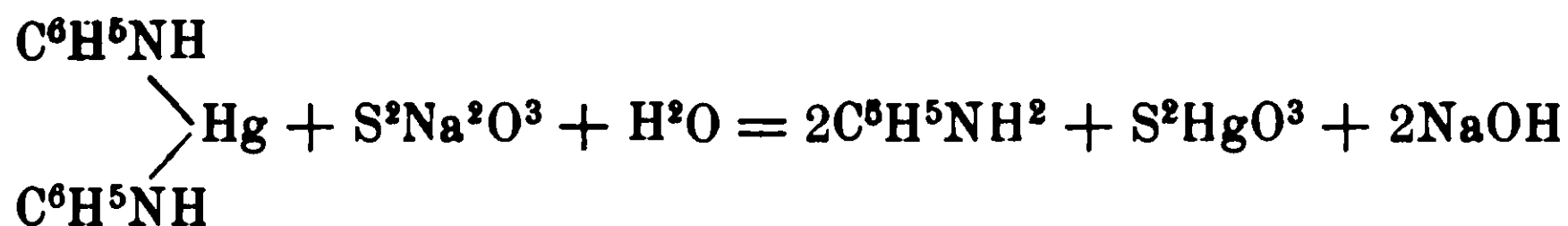
[1] Ottenuta da Schenk e Michaelis facendo reagire l'amalgama di sodio sopra la p.bromodimetilanilina Ber. XXI 1501.

[2] Pesci Gazz. chim. XIX 509, XX, 485 — Balestra Gazz. chim. XXII b. 557.

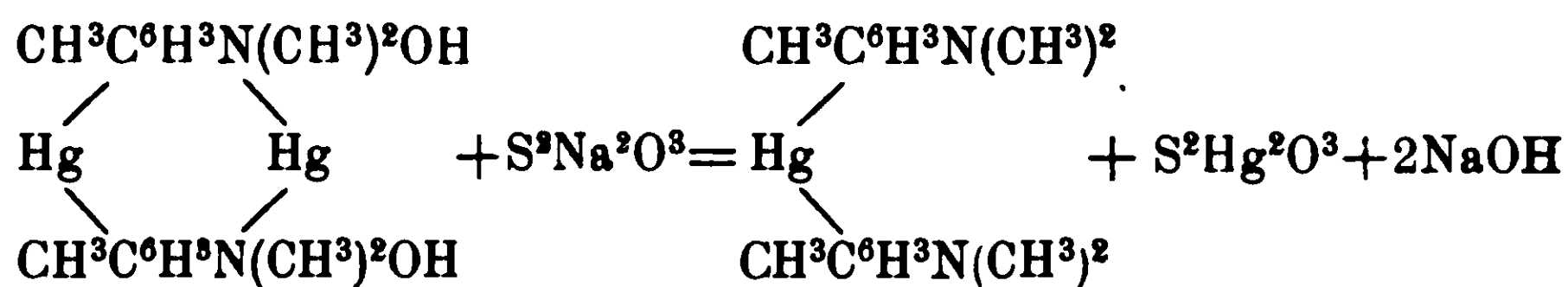
che contengono soltanto mercurio aromatico. Coi composti del tipo A questi reattivi analizzatori danno una profonda scomposizione in quanto tolgono ai medesimi tutto il mercurio sostituendolo con idrogeno e riproducendo quindi gli alcaloidi originari. La mercurio anilina, p. es. reagisce ne' modi seguenti:

$$\begin{array}{l} C^6H^5NH \\ \quad \rangle Hg + S^2Na^2O^3 + H^2O = 2C^6H^5NH^2 + S^2HgO^3 + 2NaOH \\ C^6H^5NH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C^6H^5NH \\ \quad \rangle Hg + 2IK + 2H^2O = HgI^2 + 2C^6H^5NH^2 + 2KOH \\ C^6H^5NH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C^6H^5NH \\ \quad \rangle Hg + 2BrNH^4 = HgBr^2 + 2C^6H^5NH^2 + 2NH^3 \\ C^6H^5NH \end{array}$$

I reattivi essendo adoperati in eccesso, i sali finali di mercurio, iposolfito, ioduro, bromuro, restano combinati coi reagenti stessi formando composti molto solubili.

Ai composti del tipo B i reattivi analizzatori tolgono il mercurio ammonico e generano prodotti del tipo C.

$$\begin{array}{lllll} CH^3C^6H^3N(CH^3)^2OH & & & CH^3C^6H^3N(CH^3)^2 & \\ / \qquad\qquad \backslash & & & / & \\ Hg \qquad\qquad\quad Hg & + S^2Na^2O^3 = & & Hg & + S^2Hg^2O^3 + 2NaOH \\ \backslash \qquad\qquad / & & & \backslash & \\ CH^3C^6H^3N(CH^3)^2OH & & & CH^3C^6H^3N(CH^3)^2 & \end{array}$$

Si hanno però in taluni casi delle reazioni secondarie tra i composti organo-mercurici così formati ed i sali di mercurio generatisi nelle reazioni: ciò si può verificare nelle reazioni date dall'ioduro di potassio ed in quelle date dal bromuro d'ammonio [1].

Dei sali mercurio-alcaloidici a mercurio aromatico ed ammonico il più facile a prepararsi si è l'acetato perchè tanto tra l'acetato

[1] Piccinini, Gazz. chim. XXIV, b. 457.

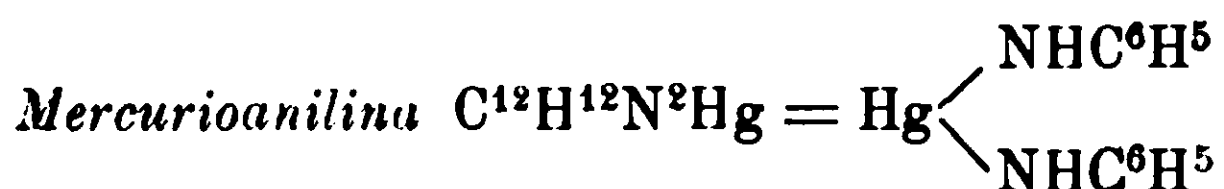
mercurico e gli alcaloidi quanto tra gli acetati di questi e l'ossido di mercurio, la reazione è assai spedita. Inoltre questo sale si combina difficilmente, come sopra è detto, coll'acetato alcaloidico che contemporaneamente si forma o si trova già formato nell'ambiente della reazione.

Dagli acetati mercurio-alcaloidici si preparano con facilità gli altri sali e gli idrossidi.

I sali di mercurio-alcaloidi sono generalmente insolubili e si conservano bene fuori dell'azione della lùce.

III.

Combinazioni organo-mercuriche dell'anilina [1].

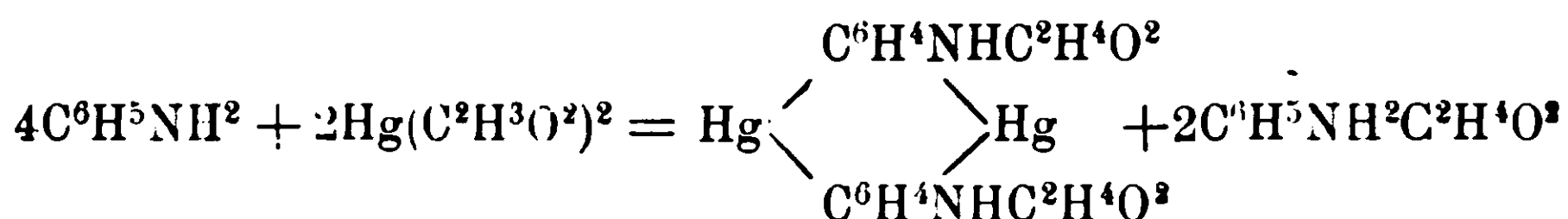
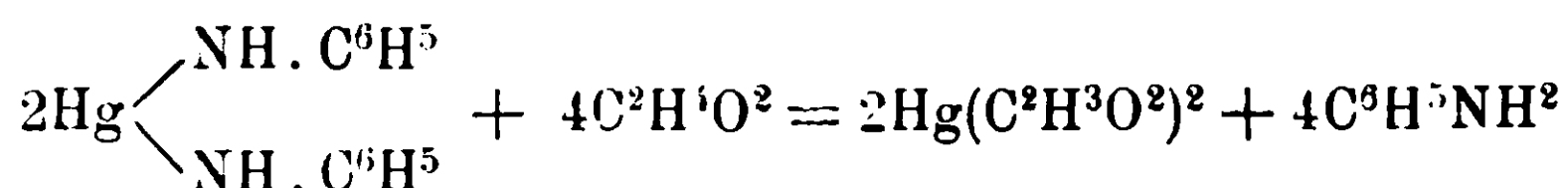
Mercurioanilina $C^{12}H^{12}N^{2}Hg = Hg\begin{cases} NHC^{6}H^{5} \\ NHC^{6}H^{5} \end{cases}$

Questo composto si ottiene facendo reagire l'anilina con ossido di mercurio allo stato nascente. Si versa uno sciolto di sublimato corrosivo in una soluzione acquosa di anilina contenente l'occorrente quantità di idrossido di potassio. È una polvere cristallina che si purifica disciogliendola nell'acqua, contenente 15 $^{0}/_{0}$ di potassa caustica ed 1,5 $^{0}/_{0}$ di anilina, scaldata a 80^{0}. Per raffreddamento del liquido filtrato, si ottiene in forma di tavole esagonali, scolorite, brillanti, che si alterano rapidamente per opera dell'acqua e dell'alcool. Reagendo cogli acidi si comporta in modo variabile secondo la proporzione relativa degli acidi stessi. Quando questi sono in eccesso si formano sali di mercurio e sali di anilina. Quando gli acidi sono in quantità tale da potere salificare il solo mercurio contenuto nella mercurio-anilina, si formano a tutta prima appunto dei sali mercurici i quali reagendo poi colla anilina rimasta libera producono dei sali di p.mercuriodifenilenmercuriodiamina. Così difatti ottenni il primo sale di questa base

(1) Pesci, Gazz. chim. XXII a 373, XXIII b 529, XXVII a 567.

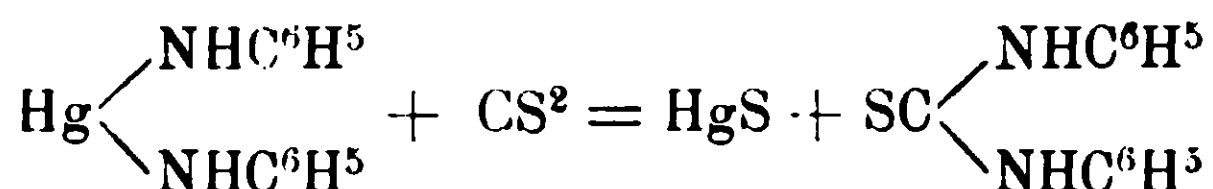
e lo credetti allora un sale della non esistente mercuriofenilamina C^6H^5NHg.

L' andamento della complessa reazione tra l' acido acetico e la mercurioanilina si interpreta nel modo seguente:

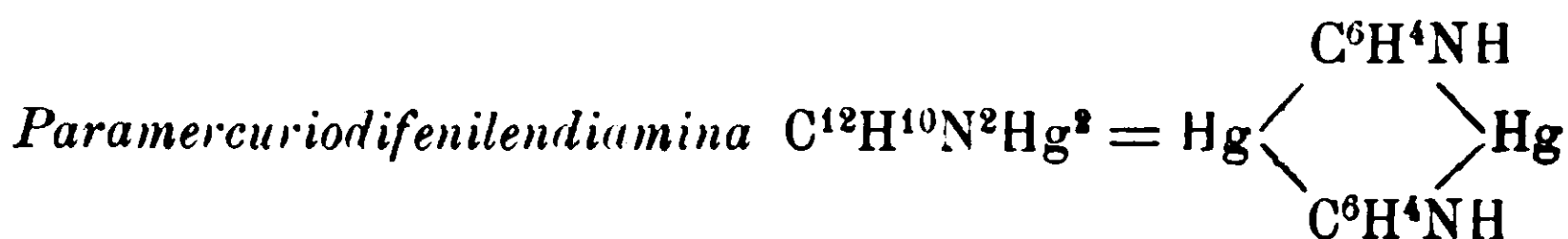
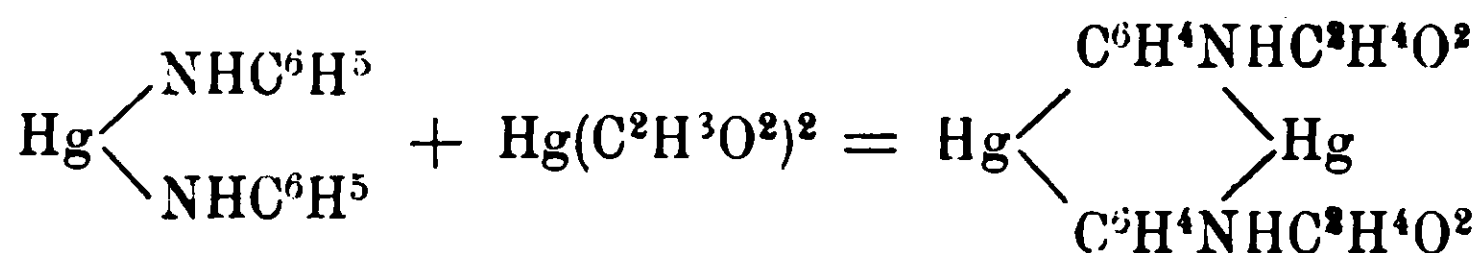
$$2Hg\begin{cases} NH.C^6H^5 \\ NH.C^6H^5 \end{cases} + 4C^2H^4O^2 = 2Hg(C^2H^3O^2)^2 + 4C^6H^5NH^2$$

$$4C^6H^5NH^2 + 2Hg(C^2H^3O^2)^2 = Hg\begin{cases} C^6H^4NHC^2H^4O^2 \\ C^6H^4NHC^2H^4O^2 \end{cases}Hg + 2C^6H^5NH^2C^2H^4O^2$$

La mercurioanilina si decompone facilmente.

Il suo comportamento di fronte ai reattivi analizzatori dei composti mercuriammonici fu sopra descritto ed è prova chiara della sua costituzione. Trattato con solfuro di carbonio produce solfuro mercurico e difenilsolfourea

$$Hg\begin{cases} NHC^6H^5 \\ NHC^6H^5 \end{cases} + CS^2 = HgS + SC\begin{cases} NHC^6H^5 \\ NHC^6H^5 \end{cases}$$

Colla solfourea produce anilina, solfuro mercurico e diciandiamide. E con la difenilsolfourea genera anilina, solfuro mercurico e trifenilguanidina [1]. Finalmente a contatto dei sali di mercurio produce sali di p.mercuriodifenilenmercuriodiamina. Coll' acetato mercurico si ha infatti:

$$Hg\begin{cases} NHC^6H^5 \\ NHC^6H^5 \end{cases} + Hg(C^2H^3O^2)^2 = Hg\begin{cases} C^6H^4NHC^2H^4O^2 \\ C^6H^4NHC^2H^4O^2 \end{cases}Hg$$

Paramercuriodifenilendiamina $C^{12}H^{10}N^2Hg^2 = Hg\begin{cases} C^6H^4NH \\ C^6H^4NH \end{cases}Hg$

[1] G. Montecchi, Gazz. chim., XXVIII b.

Si ottiene dal corrispondente acetato mediante potassa o soda caustica. È in forma di laminette scolorite brillanti le quali divengono prontamente opache all'aria. É dotata di forte reazione alcalina: ha sapor caustico, è poco solubile nell'acqua, insolubile nell'etere. Si combina facilmente agli acidi e forma sali insolubili nell'acqua.

L' *acetato* $C^{12}H^{10}N^2Hg^2, 2C^2H^4O^2$, si ottenne primamente trattando in debite condizioni la mercurioanilina con acido acetico (1). Più speditamente fu preparato aggiungendo due grammimolecole di anilina ad una grammimolecola di acetato mercurico in soluzione acquosa (2). Si può preparare, seguendo questo processo, anche impiegando una sola grammimolecola di anilina. È in forma di prismi scoloriti o leggermente gialli, trasparenti, molto rifrangenti, insolubili nell'acqua, nell'alcol, nell'etere, solubili nell'acido acetico.

Il *nitrato* $C^{12}H^{10}N^2Hg^2, 2NHO^3$ si preparò trattando una soluzione acetica dell'acetato con nitrato di sodio. È in forma di mammelloni microscopici insolubili nell'acqua, solubili negli acidi minerali e nella potassa caustica.

Il *iodidrato* $C^{12}H^{10}N^2Hg^2, 2HI$ si preparò dalla soluzione acetica dell'acetato per mezzo dell'ioduro di potassio. Polvere gialla amorfa insolubile nell'acqua, nell'alcol, negli acidi.

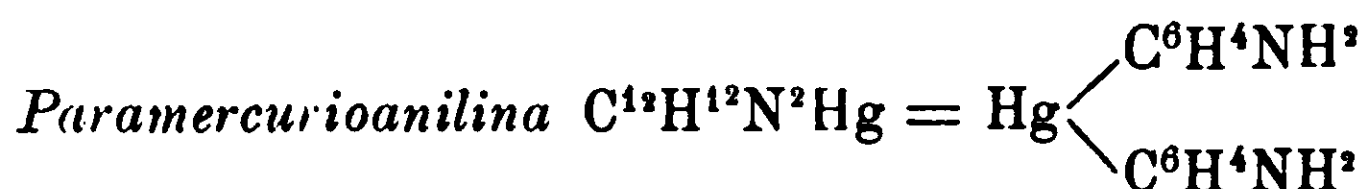
Il *cloridrato* $C^{12}H^{10}N^2Hg^2, 2HCl$ fu preparato operando analogamente a quanto fu detto per gli altri sali, per mezzo del sal marino. È in forma di polvere leggermente gialla, insolubile nell'acqua e nell'alcol. Identico a questo composto è il *cloruro mercurosofenilammonico o precipitato bianco fenilato* ($C^6H^5NH\,HgCl$) di Förster (3).

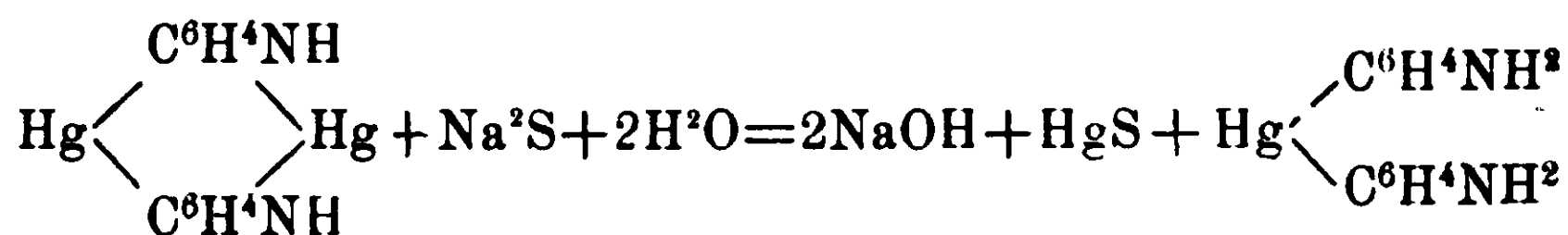
Il *doppio sale* $C^{12}H^{10}N^2Hg^2, 2HCl + 2C^6H^5NH\,HCl$, si forma trattando il cloridrato con soluzione alcolica bollente di cloridrato di anilina. È cristallizzato in forma di sottili aghi scoloriti trasparenti. Si scompone sopra 150° colorandosi di rosso. È parzialmente solubile nell'acqua bollente. Verosimilmente è identico al composto $HgCl^2, 2C^6H^7N$ ottenuto da Gerhardt (4) e da U. Schilf (5)

(1) Gazz. chim. XXII a 373.
(2) Piccinini e Ruspaggiari, Gazz chim. XXII b, 608
(3) Ann. 175, 25.
(4) Traité de chim. org III, 86.
(5) Comp. rend. 56

facendo reagire, l'una sull'altro, l'anilina ed il sublimato corrosivo in soluzioni alcoliche.

Il *solfato acido* $C^{12}H^{10}N^2Hg^2.H^2SO^4 + SO^4H^2$, si ottenne trattando l'acetato, stemperato nell'acqua, con acido solforico diluito (50 %). Massa cristallina composta di aghi scoloriti insolubili nell'acqua e nell'alcol. Si scompone verso 150° senza fondere.

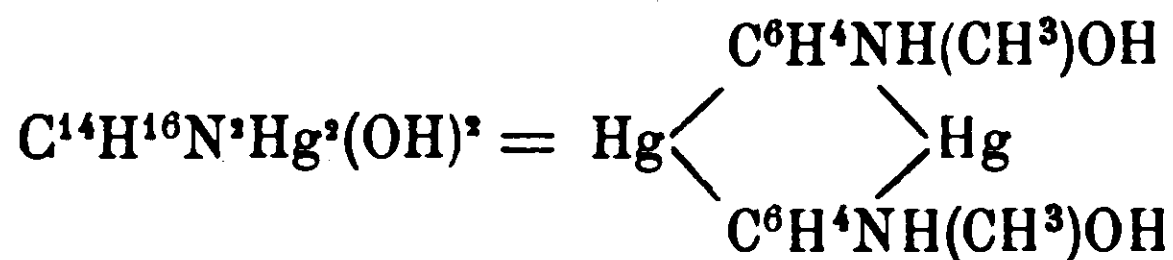
Paramercurioanilina $C^{12}H^{12}N^2Hg = Hg\begin{matrix} \diagup C^6H^4NH^2 \\ \diagdown C^6H^4NH^2 \end{matrix}$

Si preparò trattando la p.mercuriodifenilenmercuriodiamina con monosolfuro di sodio, impiegando le due sostanze in quantità equimolecolari.

$$Hg\begin{matrix} \diagup C^6H^4NH \diagdown \\ \diagdown C^6H^4NH \diagup \end{matrix}Hg + Na^2S + 2H^2O = 2NaOH + HgS + Hg\begin{matrix} \diagup C^6H^4NH^2 \\ \diagdown C^6H^4NH^2 \end{matrix}$$

È in forma di aghi solubili nel cloroformio, pochissimo solubili nell'alcol e nel benzolo, insolubili nell'etere. Fonde a 174° con decomposizione.

IV.

Combinazioni organo-mercuriche della metilanilina [1].

Idrato di p.mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio

$$C^{14}H^{16}N^2Hg^2(OH)^2 = Hg\begin{matrix} \diagup C^6H^4NH(CH^3)OH \diagdown \\ \diagdown C^6H^4NH(CH^3)OH \diagup \end{matrix}Hg$$

Si ottenne dall'acetato corrispondente per opera della potassa caustica. È in forma di laminette scolorite di splendore madreperlaceo: contiene una molecola d'acqua di cristallizzazione. Ha

[1] Pesci, Gazz. chim. XXII b, 32, XXIII b, 529.

reazione alcalina gagliarda e sapore lievemente caustico. È poco solubile nell' acqua, solubile nell'alcol, insolubile nell' etere. Quando contiene l' acqua di cristallizzazione fonde a 118°. Anidro fonde, con decomposizione, a 120°. Reagisce cogli acidi fornendo sali dotati generalmente di poca stabilità.

L' *acetato* $C^{14}H^{16}N^2Hg^2(C^2H^3O^2)^2$ si preparò aggiungendo ad una soluzione idroalcolica di una molecola di acetato mercurico, una soluzione alcolica di una grammimolecola di metilanilina. È cristallizzato in forma di lamine scolorite, trasparenti, brillanti, insolubili nell' acqua e nell' etere. solubili facilmente nell' alcol bollente, solubili anche nell' acido acetico. Fonde con decomposizione a 149°.

Il *nitrato acido* $C^{14}H^{16}N^2Hg^2(NO^3)^2 + 2NHO^3$ si produce stemperando l' acetato nell' acqua ed aggiungendo poi una forte quantità di acido nitrico. Lamine esagonali brillanti scolorite, solubili nell' acqua con decomposizione. Alla luce si tinge di color giallo verdastro. Si scompone istantaneamente a 150° con proiezione di prodotti bruni.

Il *bromuro* $C^{14}H^{16}N^2Hg^2Br^2$ fu preparato aggiungendo uno sciolto di bromuro di potassio ad una soluzione dell' acetato nell' acido acetico diluito. Polvere amorfa gialla insolubile nell' acqua e nell' alcool. Alla luce assume un color verdastro. Fonde a 120° con decomposizione.

Il *cloruro* $C^{14}H^{16}N^2Hg^2Cl^2$ fu preparato operando analogamente a quanto fu detto per il bromuro, al quale somiglia per le sue proprietà. Fonde con scomposizione a 108°.

Il *solfato acido* $C^{14}H^{16}N^2Hg^2SO^4 + SO^4H^2$ si ottenne sciogliendo l' idrato nell' acido solforico diluito e lasciando la massa a sè. Si separa in forma di prismi microscopici, trasparenti solubili nell' acqua. Fonde a 130° con scomposizione. Alla luce si colorisce di grigio verdastro.

---

p.mercuriometilanilina $Hg \begin{cases} C^6H^4NH(CH^3) \\ C^6H^4NH(CH^3) \end{cases}$

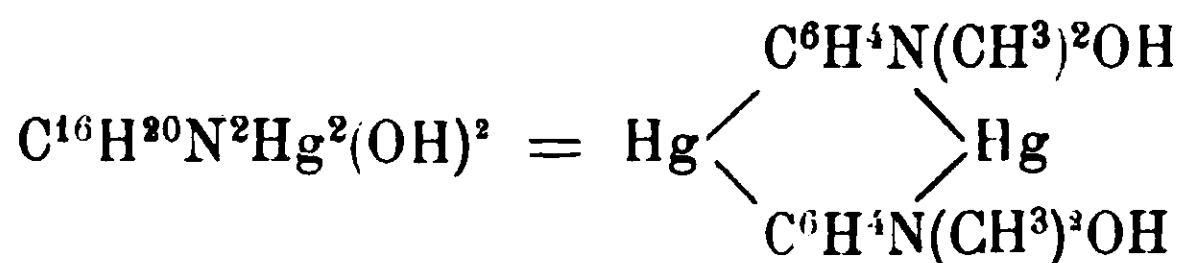
Si ottenne per mezzo del solfuro di sodio dall' idrato di p.mercuriodifenilendimetilmercuriodiammonio, operando come si disse per

la p.mercurioanilina. É in forma di aghi scoloriti solubili nel benzolo bollente, poco solubili nell'alcol, insolubili nell'etere. Fonde a 178-179°.

V.

Combinazioni organo-mercuriche della dimetilanilina [1].

Idrato di p.mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio

$$C^{16}H^{20}N^{2}Hg^{2}(OH)^{2} = Hg\begin{matrix} \diagup C^{6}H^{4}N(CH^{3})^{2}OH \diagdown \\ \diagdown C^{6}H^{4}N(CH^{3})^{2}OH \diagup \end{matrix}Hg$$

Si preparò dal corrispondente acetato mediante l'idrato di potassio. È in forma di prismetti microscopici, apparentemente trimetrici, pochissimo solubili nell'acqua fredda, facilmente solubili nell'acqua bollente. Ingiallisce a 150°, fonde a 179° in un liquido bruno. Trattato debitamente con solfuro di sodio fornisce la *p.mercuriodimetilanilina* descritta da Schenk e Michaelis [2].

L'*acetato* $C^{16}H^{20}N^{2}Hg^{2}(C^{2}H^{3}O^{2})^{2}$ fu preparato facendo reagire l'acetato mercurico colla dimetilanilina in soluzioni rispettivamente idralcolica ed alcolica ed impiegando una molecola del sale mercurico per due molecole della dimetilanilina. Si ottenne anche aggiungendo ossido giallo di mercurio ad una soluzione acquosa concentrata di acetato di dimetilanilina. É in forma di sottili aghi facilmente solubili nell'alcol bollente dal quale si separano ben conformati per raffreddamento. Si scioglie nel benzolo, nel cloroformio, nell'acido acetico diluito. È insolubile nell'acqua. Fonde a 162°.

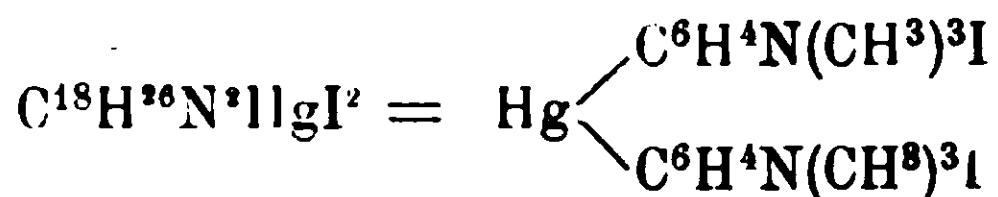
Il *cloruro* $C^{16}H^{20}N^{2}Hg^{2}Cl^{2}$ si preparò aggiungendo una soluzione di cloruro di sodio allo sciolto acetico dell'acetato, oppure trattando la soluzione alcolica dell'acetato con soluzione parimenti alcolica di cloruro di calcio. Cristallizzato dall'alcol bollente è in

(1) Pesci, Gazz. chim. XXIII b, 521.

(2) Ber. XXI, 1501.

forma di lamine esagonali, scolorite, brillanti. Si scioglie nel benzolo, è insolubile nell'acqua, alterabile alla luce.

Ioduro di p.mercuriodifenilenesametildiammonio

$$C^{18}H^{26}N^{2}HgI^{2} = Hg\langle{}^{C^6H^4N(CH^3)^3I}_{C^6H^4N(CH^3)^3I}$$

Si ottenne trattando con ioduro di metile tanto l'idrato di p.mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio quanto la p.mercuriodimetilanilina. Nel primo caso si forma contemporaneamente dell'ioduro mercurico che resta combinato al prodotto formatosi, ma che facilmente si elimina per azione di uno sciolto acquoso diluito di solfidrato di bario. Si ottenne anche dalla p.mercuriodifenilenmercuriodiamina e dall'idrato di p.mercuriodifenilendimetilmercuriodiammonio. È una sostanza cristallizzata in forma di aghi sottili, flessibili, pochissimo solubili nell'acqua fredda, facilmente solubili nell'acqua bollente, insolubili nel cloroformio e nel benzolo. Non si altera per opera della potassa caustica in soluzione concentrata bollente. Scaldata lentamente ingiallisce a 218° e fonde a 230°: scaldata rapidamente fonde a temperatura più bassa. Trattata con solfuro di sodio produce solfuro di mercurio e ioduro di trimetilfenilammonio.

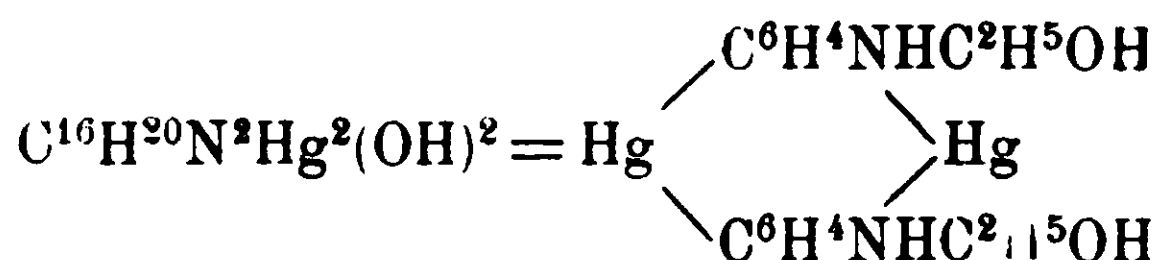
Il *cloruro* $C^{18}H^{26}N^{2}HgCl^{2}$, preparato dall'ioduro per mezzo del cloruro d'argento, è in forma di aghetti scoloriti solubilissimi nell'acqua.

L'*idrato* $C^{18}H^{26}N^{2}Hg(OH)^{2}$ si ottenne in soluzione acquosa dallo sciolto bollente dell'ioduro per mezzo dell'ossido d'argento. È fortemente caustico ed assorbe con avidità l'anidride carbonica dell'aria.

VI.

Combinazioni organo-mercuriche della etilanilina [1].

Idrato di p.mercuriodifenilendietilmercuriodiammonio

$$C^{16}H^{20}N^2Hg^2(OH)^2 = Hg \begin{matrix} \diagup C^6H^4NHC^2H^5OH \diagdown \\ \\ \diagdown C^6H^4NHC^2H^5OH \diagup \end{matrix} Hg$$

L' acetato di questo ammonio trattato con soluzione di potassa caustica alla temperatura del b.-m. fornisce un liquido limpido dal quale per raffreddamento si separa l'idrato in forma di aghi scoloriti pesanti pochissimo solubili nell'acqua fredda, solubili nell'acqua bollente, insolubili nell' etere. Ha forte reazione alcalina. Si scompone a 145° senza fondere.

L'*acetato* $C^{16}H^{20}N^2Hg^2(C^2H^3O^2)^2$ fu preparato trattando la soluzione idralcolica di una molecola di acetato di mercurio con quella alcolica di due molecole di etilanilina. Prismi scoloriti, insolubili nell' acqua, facilmente solubili nell' alcol bollente e nel benzolo. Fonde a 130°.

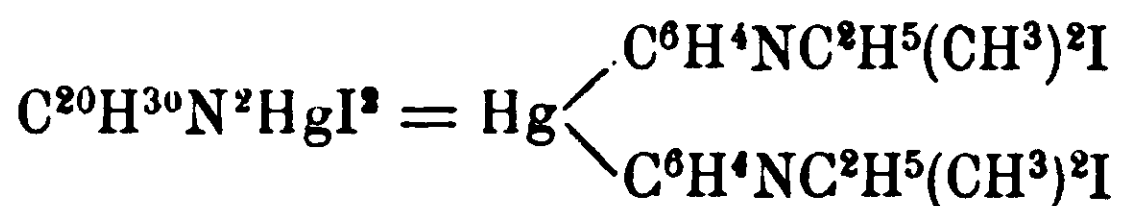
Il *cloruro* $C^{16}H^{20}N^2Hg^2Cl^2$ si preparò dalla soluzione alcolica dell'acetato per azione di una soluzione parimenti alcolica di cloruro di calcio. Cristallizza dall' alcol bollente in forma di lamine esagonali insolubili nell'acqua, fusibili a 142°.

p.mercurioetilanilina $Hg \begin{matrix} \diagup C^6H^4NH \, . \, C^2H^5 \\ \diagdown C^6H^4NH \, . \, C_2H^5 \end{matrix}$

Si ottenne dall' idrato $C^{16}H^{20}N^2Hg^2(OH)^2$ per opera del solfuro di sodio, operando nel modo più volte indicato. È in forma di aghi scoloriti, se cristallizzata dal xilolo bollente. È discretamente solubile nel benzolo e poco nell' alcol. Da questi solventi si ottiene in forma di laminette splendenti. Fonde a 166°.

[1] Ruspaggiari, Gazz. chim. XXIII, b, 544.

Ioduro di p. mercuriodifenilendietiltetrametildiammonio

$$C^{20}H^{30}N^{2}HgI^{2} = Hg\begin{cases} C^{6}H^{4}NC^{2}H^{5}(CH^{3})^{2}I \\ C^{6}H^{4}NC^{2}H^{5}(CH^{3})^{2}I \end{cases}$$

Si produce per azione dell'ioduro di metile sopra l'idrato di p. mercuriodifenilendietilmercuriodiammonio. È in forma di lunghi aghi setacei scoloriti, solubili facilmente nell'acqua bollente, poco solubili nell' acqua fredda. Non è alterato per opera degli alcali caustici. Fonde a 202°

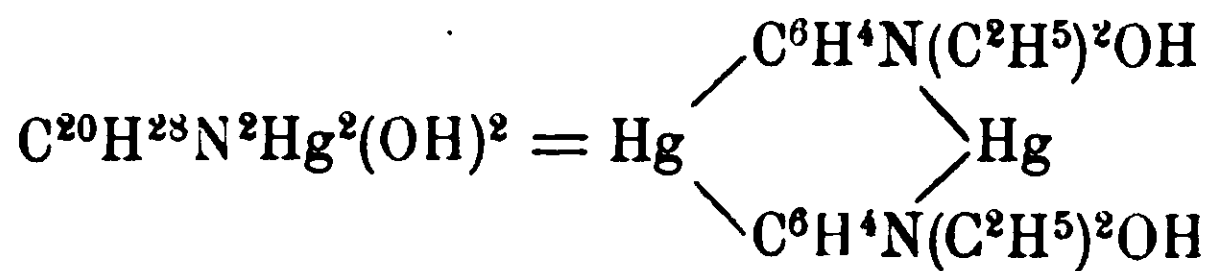
Da questo ioduro, per mezzo dell' ossido d' argento si ottenne, in soluzione acquosa, il corrispondente *idrato*. È fortemente caustico ed assorbe con avidità la anidride carbonica dell'aria.

Il *cloruro* $C^{20}H^{30}N^{2}HgCl^{2}$ si ebbe dallo stesso ioduro per opera del cloruro d'argento. È in forma di lunghi aghi setacei scoloriti, solubilissimi nell'acqua.

VII.

Combinazioni organo-mercuriche della dietilanilina (1).

Idrato di p. mercuriodifenilentetraetilmercuriodiammonio

$$C^{20}H^{28}N^{2}Hg^{2}(OH)^{2} = Hg\begin{cases} C^{6}H^{4}N(C^{2}H^{5})^{2}OH \\ \qquad\qquad \rangle Hg \\ C^{6}H^{4}N(C^{2}H^{5})^{2}OH \end{cases}$$

Si preparò dall'acetato corrispondente mediante l' idrato di potassio. È in forma di aghi scoloriti fortemente alcalini, insolubili nei solventi ordinarî all'infuori dell'acqua bollente la quale lo decompone però parzialmente. Ingiallisce verso 125° e fonde a 200° decomponendosi profondamente.

L'*acetato* $C^{20}H^{28}N^{2}Hg^{2}(C^{2}H^{3}O^{2})^{2}$ si preparò facendo reagire l'ace-

(1) Piccinini, Gazz. chim. XXIII, b, 534.

tato mercurico colla dietilanilina. Si ottenne anche aggiungendo ossido giallo di mercurio allo sciolto alcolico di acetato di dietilanilina. È in forma di lunghi aghi setacei scoloriti insolubili nell'acqua, solubili nell'etere solforico, nell'alcol, nell'acido acetico diluito, solubilissimi nel benzolo. Fonde a 104°,4.

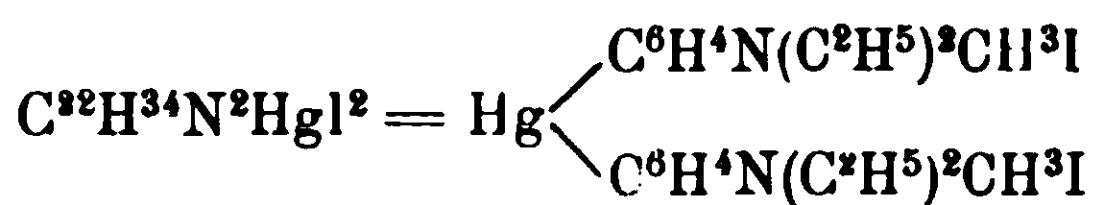
Il *cloruro* $C^{20}H^{28}N^2Hg^2Cl^2$ fu preparato per doppia decomposizione tra la soluzione acetica dell'acetato ed il cloruro di sodio. È in forma di aghi sottili scoloriti, poco solubili nell'acqua fredda, solubili nell'alcol. Fonde a 164°,5.

---

p. mercuriodietilanilina $Hg\begin{cases} C^6H^4N(C^2H^5)^2 \\ C^6H^4N(C^2H^5)^2 \end{cases}$

Fu preparata dall'idrato di p.mercuriodifenilentetraetilmercuriodiammonio per azione del solfuro di sodio operando come fu detto per le altre mercurioaniline. Si ottenne anche facendo reagire sulla p.bromodietilanilina l'amalgama di sodio. Cristallizzata dal benzolo bollente è in forma di prismi scoloriti che sfioriscono all'aria. Si scioglie nell'etere, è insolubile nell'alcol. Fonde a 160°,6.

Ioduro di p.mercuriodifenilentetraetildimetildiammonico

$$C^{22}H^{34}N^2HgI^2 = Hg\begin{cases} C^6H^4N(C^2H^5)^2CH^3I \\ C^6H^4N(C^2H^5)^2CH^3I \end{cases}$$

Si ottenne trattando l'idrato di p. mercuriodifenilentetraetilmercuriodiammonio oppure la p.mercuriodietilanilina con ioduro di metile. Nel primo caso si produce contemporaneamente ioduro mercurico che resta combinato al nuovo composto e dal quale si separa per mezzo del solfidrato di bario. È in prismetti scoloriti poco solubili nell'acqua fredda, molto solubili nell'acqua bollente. È poco solubile nell'alcol, insolubile nell'etere e nel benzolo. Fonde con decomposizione a 202°,8.

Il corrispondente *idrato* $C^{22}H^{34}N^2Hg(OH)^2$, si ottenne in solu-

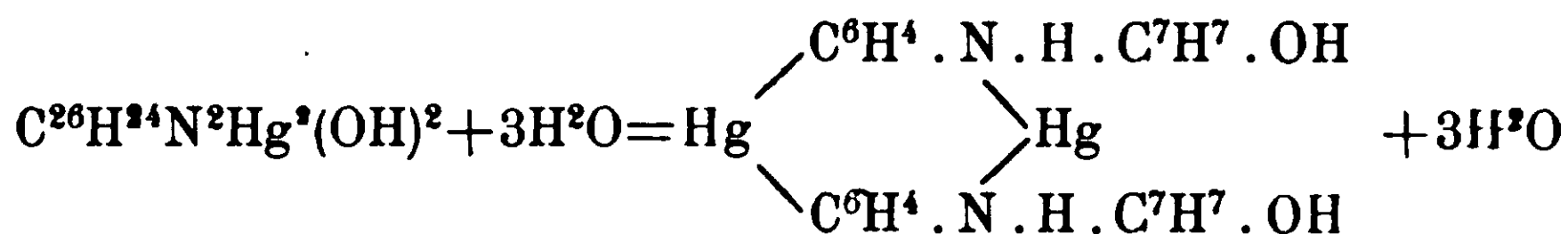
zione acquosa trattando il joduro con ossido d'argento. È molto caustico: assorbe avidamente l'anidride carbonica dell'aria.

Il *cloruro* $C^{22}H^{34}N^{2}HgCl^{2}$ si preparò dall'ioduro per mezzo del cloruro d'argento. Aghi scoloriti, deliquescenti.

VIII.

Combinazioni organo-mercuriche della benzilanilina (1).

Idrato di p. mercuriodifenilendibenzilmercuriodiammonio

$$C^{26}H^{24}N^{2}Hg^{2}(OH)^{2}+3H^{2}O=Hg\begin{matrix} \diagup C^{6}H^{4}.N.H.C^{7}H^{7}.OH \\ \\ \diagdown C^{6}H^{4}.N.H.C^{7}H^{7}.OH \end{matrix}\!\!>\!Hg \quad +3H^{2}O$$

Fu preparato dal corrispondente acetato mediante la potassa caustica. Piccoli prismi scoloriti, dotati di debole reazione alcalina, insolubili nell'acqua. È decomposto per opera degli alcol etilico e metilico e per opera del benzolo. Rammollisce ad 82°,5 e fonde a 205°,5. Perde l'acqua di cristallizzazione standо sopra l'acido solforico.

L'*acetato* $C^{26}H^{24}N^{2}Hg^{2}(C^{2}H^{3}O^{2})^{2}$ si ottenne facendo reagire l'acetato mercurico e la benzilanilina in quantità equimolecolari, operando con soluzioni alcoliche (alcol di 50 cent. per l'acetato mercurico, alcol di 95 cent. per la benzilanilina). Aghi scoloriti, solubili nel benzolo bollente e nel cloroformio, poco solubili nell'alcol, insolubili nell'acqua. Fonde a 143-144°.

Il *nitrato* $C^{26}H^{24}N^{2}Hg^{2}(NO^{3})^{2}$ si preparò neutralizzando mediante acido nitrico diluito l'idrato corrispondente, sospeso nell'acqua. Polvere cristallina decomposta dall'acqua bollente, insolubile nell'alcol metilico e nel benzolo, pochissimo solubile nell'alcol etilico bollente. Fonde con decomposizione a 150°.

Il *cloruro* $C^{26}H^{24}N^{2}Hg^{2}Cl^{2}$ si ottenne per doppia decomposizione dalle soluzioni alcoliche del corrispondente acetato e di clo-

(1) Prussia, Gazz. chim. XXVII, a, 14.

ruro di calcio. Polvere cristallina discretamente solubile a caldo nel benzolo, nell'alcol metilico e nell'alcool etilico, dai quali si separa per raffreddamento in forma di lamine brillanti fusibili a 173-174°.

---

p. mercuriobenzilanilina $Hg\begin{cases} C^6H^4 . NH . C^7H^7 \\ C^6H^4 . NH . C^7H^7 \end{cases}$

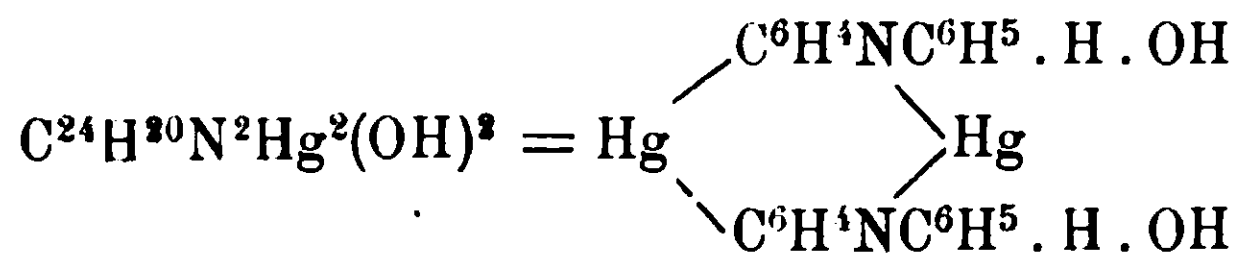
Fu preparata dall'idrato di p. mercuriodifenilendibenzilmercuriodiammonio per mezzo dell' iposolfito di sodio ([1]). Crlstallizza dal benzolo bollente in forma di minutissimi aghi scoloriti. È insolubile nell'alcol metilico, nell'alcol etilico. Fonde con parziale scomposizione a 171°,5.

IX.

Combinazioni organo-mercuriche della difenilamina ([2]).

La difenilamina reagendo coi sali mercurici fornisce composti contenenti il solito gruppo o radicale costituito da due molecole dell'alcaloide le quali hanno in comune un atomo di mercurio ammonico ed un solo atomo di mercurio aromatico. Per modo che dei quattro nuclei, due soltanto sono collegati al mercurio

Idrato di p. mercuriodifenilendifenilmercuriodiammonio

$$C^{24}H^{20}N^2Hg^2(OH)^2 = Hg\begin{cases} C^6H^4NC^6H^5 . H . OH \\ \quad\quad\quad\quad > Hg \\ C^6H^4NC^6H^5 . H . OH \end{cases}$$

Fu preparato trattando l'acetato corrispondente con una liscivia

([1]) Piccinini, Gazz. chim., XXIV, b, 457.

([2]) Prussia, Gazz. chim, XXVIII, b. 129.

forte di potassa caustica. È una massa bianca granellare, insolubile nei solventi ordinarî. Si decompone sopra 200⁰ senza fondere.

L'*acetato* $C^{24}H^{20}N^{2}Hg^{2}(C^{2}H^{3}O^{2})^{2}$ si ottenne facendo reagire quantità equimolecolari di acetato mercurico e difenilamina, adoperando il sale mercurio in soluzione alcolica diluita, lievemente inacidita di acido acetico; e la difenilamina sciolta in alcol forte. È in forma di brillanti laminette lanceolate fusibili a 178^0, insolubili nell'acqua, alquanto solubili nell'alcol etilico e metilico e nel benzolo bollente.

Il *cloruro* $C^{24}H^{20}N^{2}Hg^{2}Cl^{2}$, ottenuto trattando l'acetato stemperato nell'alcol colla corrispondente quantità di cloruro di calcio in soluzione alcolica, è in forma di mammelloni microscopici scoloriti insolubili o quasi nei veicoli ordinarî. Rammollisce a 232^0 e si scompone, senza fondere, a 240^0.

---

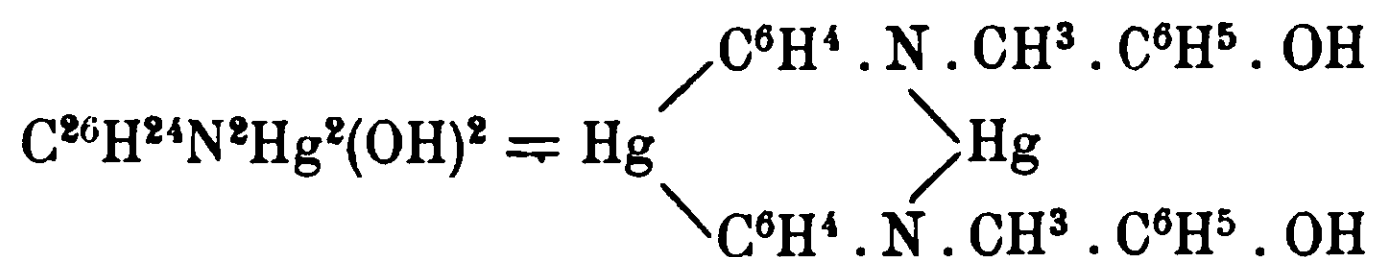
p. mercuriodifenilamina $Hg\begin{cases} C^6H^4N . H . C^6H^5 \\ C^6H^4N . H . C^6H^5 \end{cases}$

Si ottenne facendo reagire una soluzione concentrata di iposolfito di sodio sopra l'idrato di p. mercuriodifenilendifenilmercuriodiammonio. È una sostanza polverosa bianca la quale cristallizza dal benzolo bollente in forma di pagliuzze splendenti fusibili a 182^0,5, È pochissimo solubile negli alcol etilico e metilico. Si scioglie discretamente nel benzolo bollente e nel cloroformio.

X.

Combinazioni organo-mercuriche della metildifenilamina [1].

Idrato di p. mercuriodifenilendifenildimetilmercuriodiammonio

$$C^{26}H^{24}N^{2}Hg^{2}(OH)^{2} = Hg\begin{cases} C^{6}H^{4}\,.\,N\,.\,CH^{3}\,.\,C^{6}H^{5}\,.\,OH \\ \quad\quad\quad\quad > Hg \\ C^{6}H^{4}\,.\,N\,.\,CH^{3}\,.\,C^{6}H^{5}\,.\,OH \end{cases}$$

Si ottenne mediante l'idrato di potassio dal corrispondente acetato. Massa polverosa bianca amorfa insolubile nei solventi ordinari.

L'*acetato* $C^{26}H^{24}N^{2}Hg^{2}(C^{2}H^{3}O^{2})^{2}$ fu preparato aggiungendo ad una soluzione alcolica di una grammimolecola di metildifenilamina una soluzione idroalcolica di una grammimolecola di acetato mercurico (alcol di 50 cent.) addizionata di una piccola quantità di acido acetico. Cristallizza dall' alcol bollente in forma di aghi scoloriti fusibili a 128°, insolubili nell'acqua e nel benzolo, poco solubili nell'alcol metilico, e nell' alcol etilico freddo, discretamente solubile in quest'ultimo veicolo alla temperatura dell'ebollizione.

---

p. mercuriometildifenilanilina $Hg\begin{cases} C^{6}H^{4}NCH^{3}C^{6}H^{5} \\ C^{6}H^{4}NCH^{3}C^{6}H^{5} \end{cases}$

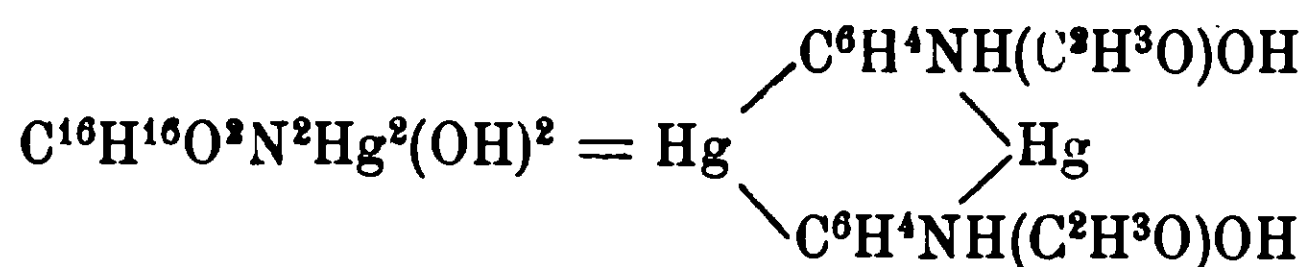
Fu preparata operando analogamente a quanto fu detto per la p. mercuriodifenilamina. È in forma di laminette lanceolate scolorite, molto solubili nel benzolo, discretamente solubili nell'alcol bollente, fusibili a 138-139°.

[1] Garbarini, Gazz. chim., XXVIII, b, 132.

XI.

Combinazioni organo-mercuriche dell'acetanilide [1].

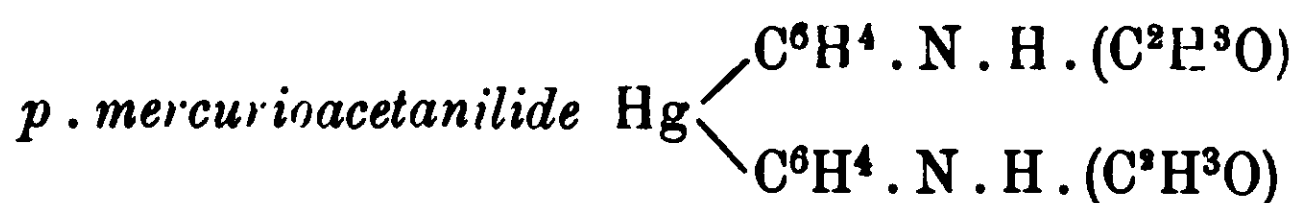
Idrato di p. mercuriodifenilendiacetilmercuriodiammonio

$$C^{16}H^{16}O^{2}N^{2}Hg^{2}(OH)^{2} = Hg\begin{matrix} \diagup C^{6}H^{4}NH(C^{2}H^{3}O)OH \diagdown \\ \diagdown C^{6}H^{4}NH(C^{2}H^{3}O)OH \diagup \end{matrix}Hg$$

Si ottenne dall'acetato mediante liscivia di potassa caustica. Mammelloni microscopici trasparenti, poco solubili nell'acqua. È fortemente alcalino. Si scompone senza fondere a 270°.

L'*acetato* $C^{16}H^{16}O^{2}N^{2}Hg^{2}(C^{2}H^{3}O^{2})^{2}$ si preparò aggiungendo a piccole prese una grammimolecola di acetato mercurico ad una soluzione acquosa bollente di una grammimolecola di acetanilide e protraendo l'ebollizione fino a che una goccia del liquido per opera della potassa caustica produceva un precipitato perfettamente bianco. Per raffreddamento il sale si separò in forma di lamine scolorite brillanti. E solubile nell'alcol metilico nell' alcol etilico, nell'acqua bollente. È insolubile nel benzolo. Fonde a 218-220°.

Il *cloruro* $C^{16}H^{16}O^{2}N^{2}Hg^{2}Cl^{2} + 2\,H^{2}O$ si ottenne per doppia decomposizione tra l'acetato corrispondente ed il cloruro di calcio in soluzioni alcoliche, oppure trattando l'acetato finamente diviso con soluzione acquosa di cloruro di sodio. Aghi microscopici scoloriti, insolubili nell'acqua, poco solubili nell'alcol. Perde l'acqua di cristallizzazione a 110° e fonde a 256°.

---

p. mercurioacetanilide $Hg\begin{matrix} \diagup C^{6}H^{4}.N.H.(C^{2}H^{3}O) \\ \diagdown C^{6}H^{4}.N.H.(C^{2}H^{3}O) \end{matrix}$

Questo composto, che è isomero alla *mercurioacetanilide* di Op-

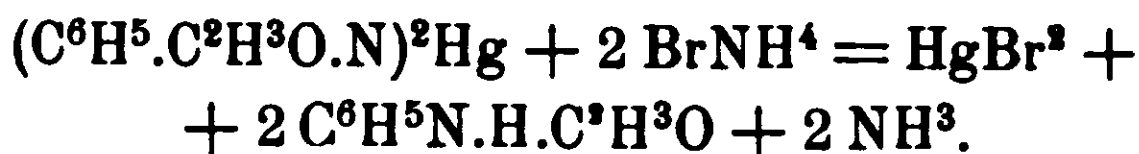
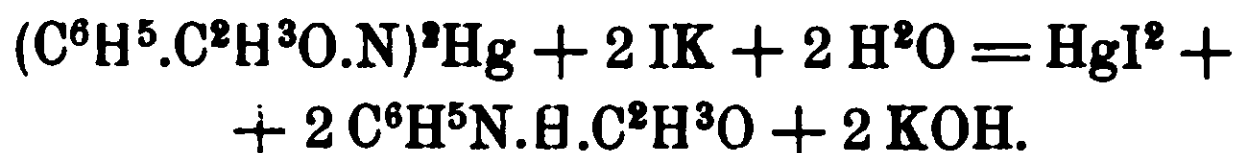
[1] Pesci, Gazz. chim., XXIV, b, 449.

penheim e Pfaff (1) $Hg\langle{N(C^2H^3O)C^6H^5 \atop N(C^2H^3O)C^6H^5}$, fu preparato dall'idrato di p. mercuriodifenilendiacetilmercuriodiammonio mediante la quantità calcolata di solfuro di sodio, oppure applicando il solfidrato di bario. È cristallizzato in forma di lunghi sottilissimi aghi setacei, scoloriti, flessibili. È pochissimo solubiie nell'alcol freddo, poco in quello bollente, insolubile nell'etere cloroformio, benzolo, ligroino. Fonde a 244-246°. Scaldata in tubo chiuso a 100° con potassa alcolica si trasforma in p. mercurioanilina.

Piccinini (2) preparò la mercurioanilina di Oppenheim e Pfaff trattando una soluzione acquosa bollente, contenente due grammimolecole di acetanilide ed una di sublimato corrosivo, con un forte eccesso di carbonato di sodio (3). Studiando il comportamento di questo composto di fronte ai reattivi analizzatori dei composti mercuriammonici, osservò i fatti seguenti:

$$(C^6H^5.C^2H^3O.N)^2Hg + S^2Na^2O^3 + 2H^2O = S^2HgO^3 + \\ + 2C^6H^5.N.H.C^2H^3O + 2NaOH.$$

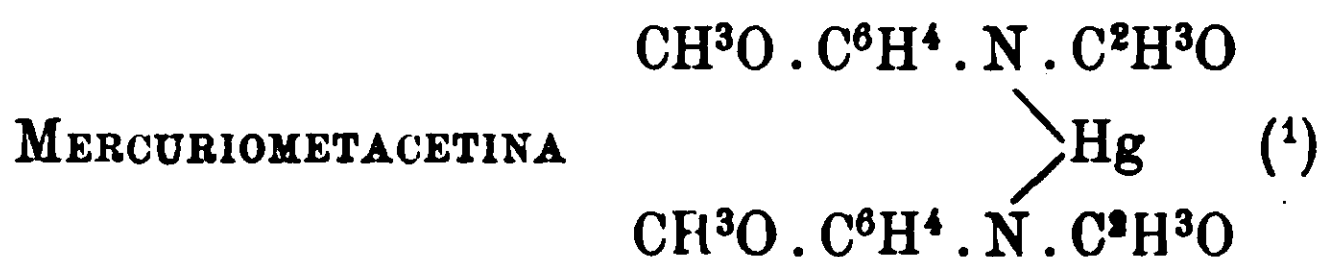
$$(C^6H^5.C^2H^3O.N)^2Hg + 2\,IK + 2\,H^2O = HgI^2 + \\ + 2\,C^6H^5N.H.C^2H^3O + 2\,KOH.$$

$$(C^6H^5.C^2H^3O.N)^2Hg + 2\,BrNH^4 = HgBr^2 + \\ + 2\,C^6H^5N.H.C^2H^3O + 2\,NH^3.$$

La p. mercurioacetanilide si mantiene naturalmente del tutto nalterata di fronte agli stessi reattivi.

---

(1) Ber. VII, 624.
(2) Gazz. chim. XXIV, b, 153.
(3) L'acetanilide non reagisce, in seno all'acqua bollente, col sublimato corrosivo.

XII.

MERCURIOMETACETINA $$\begin{array}{l} CH^3O\,.\,C^6H^4\,.\,N\,.\,C^2H^3O \\ \qquad\qquad\qquad\quad \rangle Hg \\ CH^3O\,.\,C^6H^4\,.\,N\,.\,C^2H^3O \end{array}$$ (1)

Fu preparata dalla metacetina operando secondo il sopra accennato processo di Piccinini. È una sostanza scolorita, cristallizzata in forma di aghi sottili, fusibili a 190-190°,5. I solventi ordinarî la scompongono quali alla temperatura ordinaria, come il cloroformio, quali a caldo come gli alcol etilico e metilico, l'acqua, il benzolo. Però essa si scioglie senza scomposizione in questi veicoli quando contengano una quantità più o meno ragguardevole di metacetina. Coi reattivi analizzatori dei composti mercuriammonici si comportò similmente alla mercurioacetanilide di Oppenheim e Pfaff.

XIII.

MERCURIO-α-ACETONAFTALIDE $$\begin{array}{l} C^{10}H^7\,.\,NC^3H^3O \\ \qquad\qquad \rangle Hg \\ C^{10}H^7\,.\,NC^2H^3O \end{array}$$ (2)

Anche l'α-acetonaftalide trattata con sublimato corrosivo e carbonato di sodio fornisce un composto contenente mercurio ammonico. Questo composto è in forma di laminette rombiche microscopiche fusibili a 202°. Si decompone per opera dell'alcol, è insolubile nell'etere, solubile nell'acqua bollente. La mercurio-α-acetonaftalide si comporta coi reattivi analizzatori dei composti mercuriammonici come la mercuriacetanilide e come la mercuriometacetina.

---

(1) Prussia, Gazz. chim., XXVIII, b.
(2) Prussia, loc. cit.

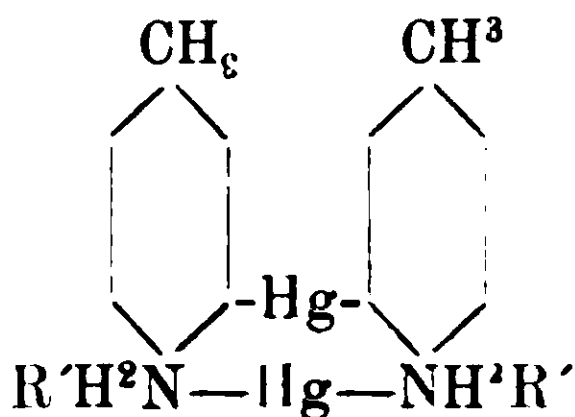
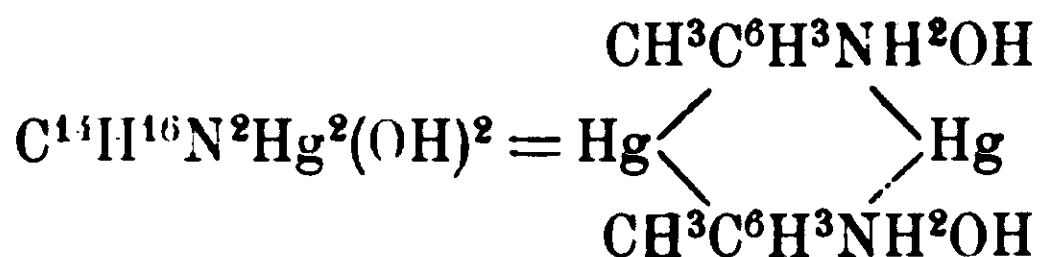
XIV.

Composti organo-mercurici della p-toluidina (1).

La p. toluidina reagendo coi sali mercurici fornisce composti contenenti tanto il mercurio ammonico quanto quello aromatico. Quest'ultimo occupa il posto 3 rispetto al gruppo *metile*, come fu detto sopra,

$$
\begin{array}{ccc}
CH^3 & & CH^3 \\
\text{(anello)} & \text{-Hg-} & \text{(anello)} \\
R'H^2N & \text{—Hg—} & NH^2R'
\end{array}
$$

Idrato di 3mercurioditoluilen4mercuriodiammonio

$$C^{14}H^{16}N^2Hg^2(OH)^2 = Hg\begin{array}{l} \diagup CH^3C^6H^3NH^2OH \diagdown \\ \diagdown CH^3C^6H^3NH^2OH \diagup \end{array}Hg$$

Si preparò, al solito, dal corrispondente acetato mediante la potassa caustica. È in forma di laminette di colore leggermente paglierino, insolubili o quasi nei veicoli ordinari. È fortemente alcalino. Fonde a 212-213°.

L'*acetato* $C^{14}H^{16}N^2Hg^2(C^2H^3O^2)^2$ si preparò sciogliendo una grammimolecola di acetato mercurico nella quantità occorrente di alcol di 50 cent. ed aggiungendo a questo sciolto una grammimolecola di p. toluidina sciolta nell'alcol comune. È cristallizzato in forma di laminette scolorite insolubili nell'acqua, solubili nell' alcol, nel benzolo, nell'etere; fusibili a 184°.

Il *cloruro* $C^{14}H^{16}N^2Hg^2Cl^2$ si ottenne trattando una soluzione alcolica dell' acetato con soluzione parimenti alcolica di cloruro di

(1) Pesci, Gazz. chim., b 101.

calcio. Aghi prismatici, scoloriti, insolubili nell'acqua, solubili discretamente nell'alcol. Fonde a 170°.

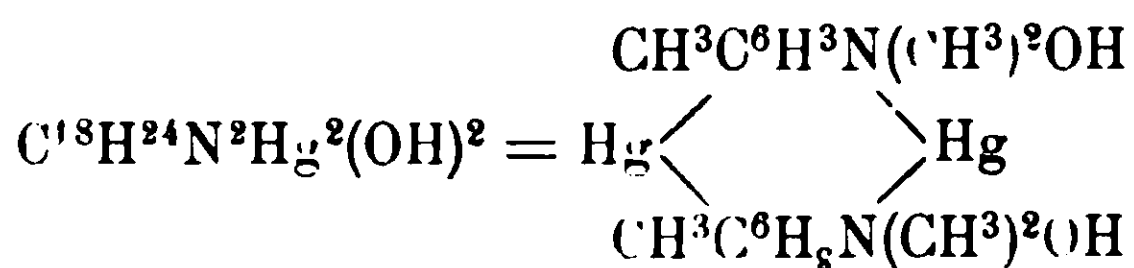
3mercurio-p-toluidina $Hg\langle^{CH^3C^6H^3NH^2}_{CH^3C^6H^3NH^2}$

Si preparò trattando l' idrato di 3 mercurioditoluilen 4 mercuriodiammonio con iposolfito di sodio. Lamine microscopiche di forma rettangolare, fusibili a 156°. Poco solubile nell'alcol bollente, insolubile negli altri ordinarî veicoli.

XV.

Composti organo-mercurici della dimetil-p-toluidina [1].

Idrato di 3 mercurioditoluilen 4 tetrametilmercuriodiammonio

$$C^{18}H^{24}N^2Hg^2(OH)^2 = Hg\langle^{CH^3C^6H^3N(CH^3)^2OH}_{CH^3C^6H_8N(CH^3)^2OH}\rangle Hg$$

Questo idrato si preparò stemperando il corrispondente acetato in forte liscivia di potassa caustica e lasciando la massa a sè lungamente. È una sostanza polverosa bianca che al microscopio appare composta di aghi scoloriti. È pochissimo solubile nell' acqua fredda, alquanto solubile nell'acqua bollente. É solubilissima nell'alcol metilico e nel benzolo bollente. Fonde a 117°.

L'*acetato* $C^{18}H^{24}N^2Hg^2(C^2H^3O^2)^2$ si ottenne sciogliendo nella minor possibile quantità di acqua una grammimolecola di acetato mercurico, diluendo con egual volume di alcol comune ed aggiungendo poi una grammimolecola di dimetil-p-toluidina sciolta nell' alcol

[1] Pesci, Gazz. chim., loc. cit.

forte. Aghi sottili, scoloriti, splendenti, insolubili nell'acqua, discretamente solubili nell'alcol etilico, molto solubili nel benzolo e nell'alcol metilico, fusibili a 131°,5.

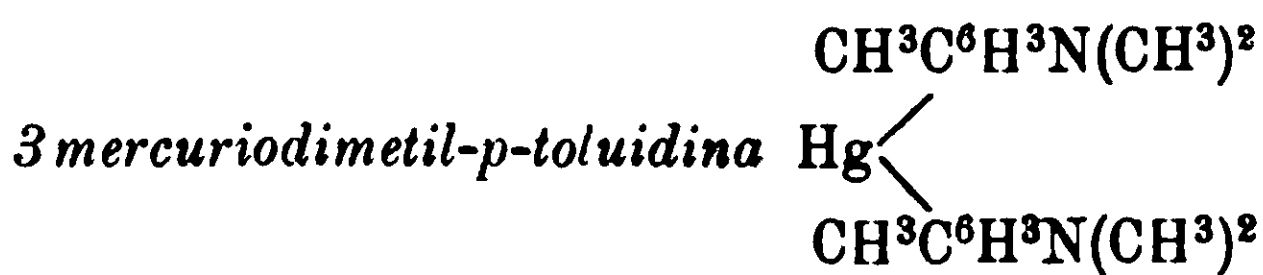
L'*azotato* $C^{18}H^{24}N^{2}Hg^{2}(NO^{3})^{2}$ si preparò mescolando soluzioni alcoliche equimolecolari dell'acetato sopra descritto e di azotato di calcio. È in forma di aghi scoloriti solubili nel benzolo e nell'alcol bollente; poco solubili in questo veicolo alla temperatura ordinaria. Fonde a 131°.

Il *cloruro* $C^{18}H^{24}N^{2}Hg^{2}Cl^{2}$ fu preparato facendo reagire, l'una sull'altra, soluzioni alcoliche equimolecolari dell'acetato e di cloruro di calcio. Aghi sottilissimi poco solubili nell'alcol, facilmente solubili nel benzolo, insolubili nell'acqua, fusibili a 159°-159°,5.

Il *bromuro* $C^{18}H^{24}N^{2}Hg^{2}Br^{2}$ si ottenne dalla soluzione alcolica dell'acetato per opera della soluzione alcolica di bromuro potassico. È cristallizzato in forma di aghi scoloriti brillanti solubilissimi nel benzolo bollente. Fonde a 149-150°.

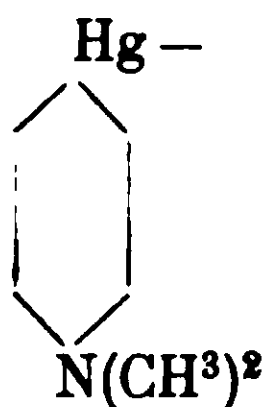
Il *ioduro* $C^{18}H^{24}N^{2}Hg^{2}I^{2}$ preparato operando in modo analogo a quanto fu detto per il bromuro, è un prodotto leggermente colorato di giallo, cristallizzato in aghetti fusibili a 126°. È poco solubile nell'alcol freddo, facilmente solubile nel benzolo, insolubile nell'acqua.

---

3 mercuriodimetil-p-toluidina $Hg\begin{cases} CH^{3}C^{6}H^{3}N(CH^{3})^{2} \\ CH^{3}C^{6}H^{3}N(CH^{3})^{2} \end{cases}$

Si preparò dall'idrato $C^{18}H^{24}N^{2}Hg^{2}(OH)^{2}$ stemperandolo nell'acqua e trattandolo con un forte eccesso di iposolfito di sodio in soluzione acquosa. Si ottenne anche dalla *3 bromodimetil-p-toluidina* per opera dell'amalgama di sodio. È in forma di pagliette scolorite brillanti discretamente solubili nell'alcol bollente, solubilissime nel benzolo, fusibili a 60°. La 3 mercuriodimetil-p-toluidina trattata con ioduro, bromuro, cloruro, acetato mercurico produce i rispettivi sali di 3 mercurioditoluilen 4 tetrametilmercuriodiammonio, mentre in eguali condizioni Michaelis e Rabinerson [1] dalla

[1] Ber. XXIII, 2848.

mercuriodimetilanilina ottennero i sali del radicale positivo monoatomico

---

XVI.

Combinazioni organo-mercuriche della benzilamina (¹).

La benzilamina reagendo coi sali mercurici produce composti che rappresentano i sali dell'ammonio complesso $\left(N \begin{matrix} CH^2 . C^6H^5 \\ Hg \\ H \end{matrix}\right)$ *mercuriobenzilammonio.* In questi composti, come si vede, il mercurio ha solamente funzione ammonica e ciò verosimilmente perchè l'azoto non è direttamente collegato al nucleo benzenico. Perciò i composti organo-mercurici preparati dalla benzilamina rispondono completamente ai reattivi analizzatori dei composti mercuriammonici.

I sali di mercuriobenzilammonio hanno generalmente grande tendenza a combinarsi ai corrispondenti sali di benzilamina.

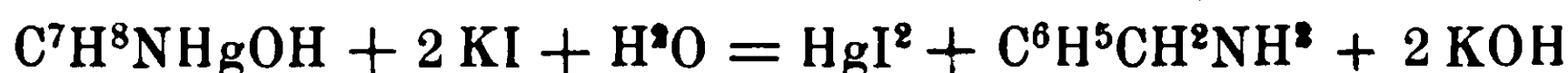
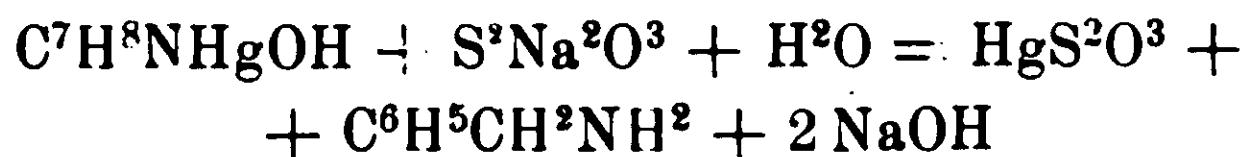
Idrato di mercuriobenzilammonio $C^6H^5 - CH^2 - N \begin{matrix} \diagup H \\ = Hg \\ \diagdown OH \end{matrix}$

Si ottenne in soluzione acquosa trattando il rispettivo solfato colla quantità calcolata di idrato di bario in soluzione acquosa diluita, scaldando leggermente e filtrando. Questa soluzione è limpida incolore, caustica: assorbe con avidità l'anidride carbonica

(¹) Pesci, Gazz. chim, XXVI, b, 54.

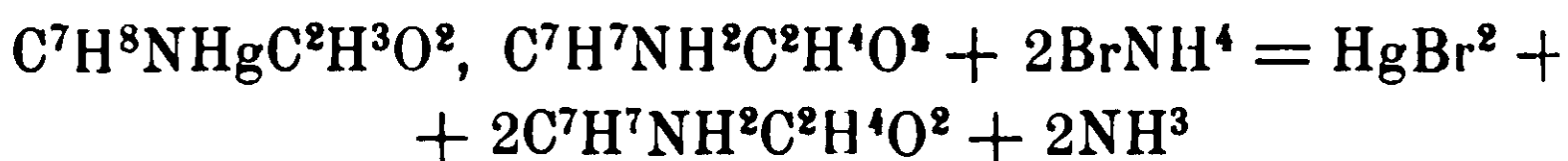
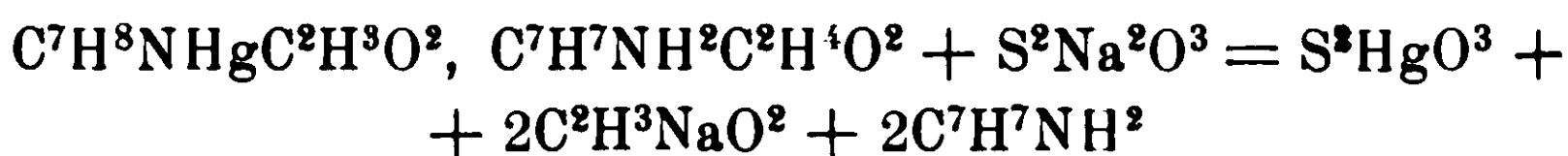
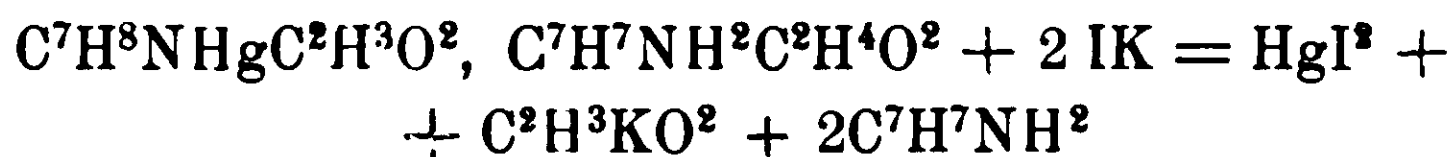
dell'aria. La base in questa soluzione contenuta è molto energica, infatti, a somiglianza dell'idrato di mercuriammonio (base di Millon) essa scompone i sali alcalini producendo sali di mercuriobenzilammonio ed idrati alcalini. Coi reattivi analizzatori si osservarono le seguenti reazioni:

$$C^7H^8NHgOH + S^2Na^2O^3 + H^2O = HgS^2O^3 + \\ + C^6H^5CH^2NH^2 + 2\,NaOH$$

$$C^7H^8NHgOH + 2\,KI + H^2O = HgI^2 + C^6H^5CH^2NH^2 + 2\,KOH$$

Il doppio *acetato* $C^7H^8NHgC^2H^3O^2 + C^7H^7NH^2C^2H^4O^2$ si ottenne trattando una soluzione acquosa satura di acetato mercurico con un eccesso di benzilamina. Tavolette rettangolari microscopiche, discretamente solubili nell'acqua fredda, molto solubili nell'acqua e nell'alcol bollenti. Esposto all'azione del calore si scompone senza fondere. Coi reattivi analizzatori si comportò come segue:

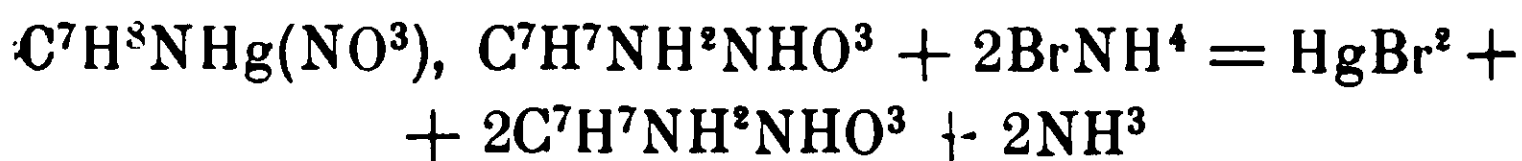
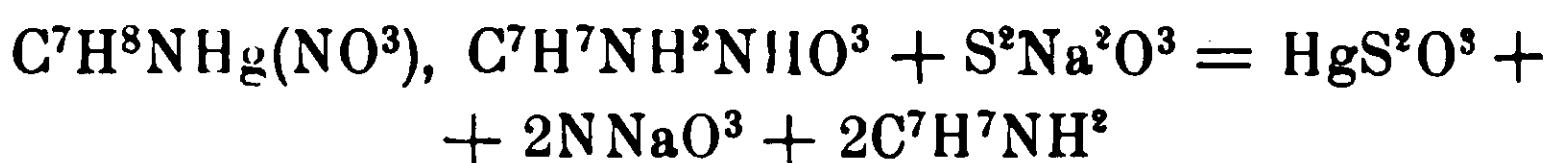
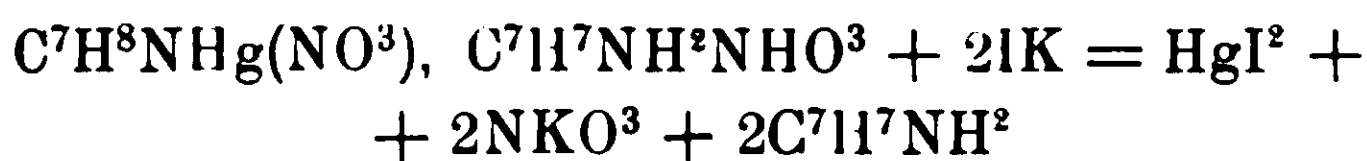
$$C^7H^8NHgC^2H^3O^2,\ C^7H^7NH^2C^2H^4O^2 + 2\,IK = HgI^2 + \\ + C^2H^3KO^2 + 2C^7H^7NH^2$$

$$C^7H^8NHgC^2H^3O^2,\ C^7H^7NH^2C^2H^4O^2 + S^2Na^2O^3 = S^2HgO^3 + \\ + 2C^2H^3NaO^2 + 2C^7H^7NH^2$$

$$C^7H^8NHgC^2H^3O^2,\ C^7H^7NH^2C^2H^4O^2 + 2BrNH^4 = HgBr^2 + \\ + 2C^7H^7NH^2C^2H^4O^2 + 2NH^3$$

Il doppio *nitrato* $C^7H^8NHg(NO^3) + C^7H^7NH^2NHO^3$ si preparò aggiungendo ad una soluzione di azotato mercurico della benzilamina (con che si formò un precipitato caseoso) scaldando al bagnomaria e filtrando. Lamine scolorate brillanti. Coi reattivi analizzatori diede:

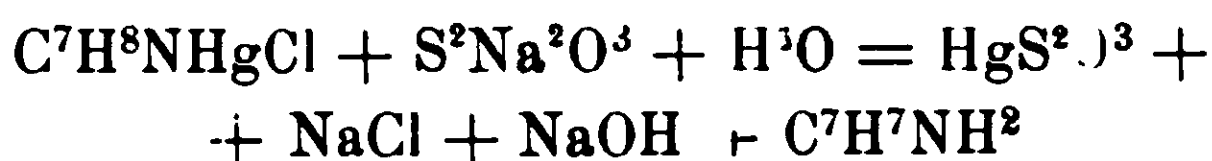
$$C^7H^8NHg(NO^3),\ C^7H^7NH^2NHO^3 + 2IK = HgI^2 + \\ + 2NKO^3 + 2C^7H^7NH^2$$

$$C^7H^8NHg(NO^3),\ C^7H^7NH^2NHO^3 + S^2Na^2O^3 = HgS^2O^3 + \\ + 2NNaO^3 + 2C^7H^7NH^2$$

$$C^7H^8NHg(NO^3),\ C^7H^7NH^2NHO^3 + 2BrNH^4 = HgBr^2 + \\ + 2C^7H^7NH^2NHO^3 + 2NH^3$$

Il *cloruro* C^7H^8NHgCl si ottenne trattando il doppio cloruro $6C^7H^8NHgCl + C^7H^7NH^2HCl$ con liscivia di potassa caustica al 25 % in quantità non inferiore a quella occorrente per decomporre il cloridrato di benzilamina nel doppio cloruro contenuto. Polvere bianca amorfa, leggera, insolubile nei solventi ordinarî. Con ioduro potassico, iposolfito di sodio e bromuro d'ammonio si comportò nel modo seguente:

$$C^7H^8NHgCl + 2IK + H^2O = HgI^2 + ClK + KOH + C^7H^7NH^2$$

$$C^7H^8NHgCl + S^2Na^2O^3 + H^2O = HgS^2O^3 + \\ + NaCl + NaOH + C^7H^7NH^2$$

$$C^7H^8NHgCl + 2BrNH^4 = HgBr^2 + C^7H^7NH^2HCl + 2NH^3$$

$6C^7H^8NHgCl + C^7H^7NH^2.HCl$. Si preparò facendo reagire l'una sull'altra le soluzioni acquose di benzilamina e sublimato corrosivo. Polvere bianca parzialmente decomposta dall'acqua bollente la quale ne asporta cloridrato di benzilamina.

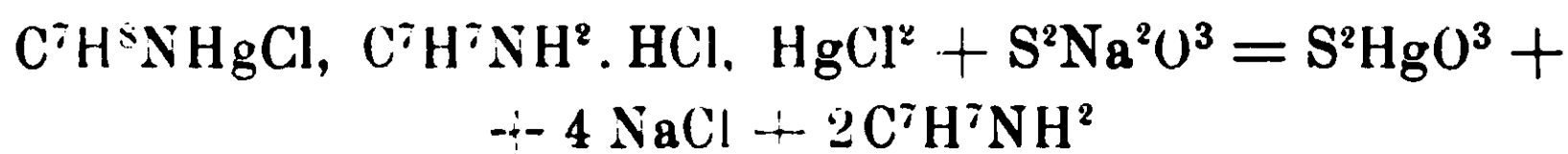
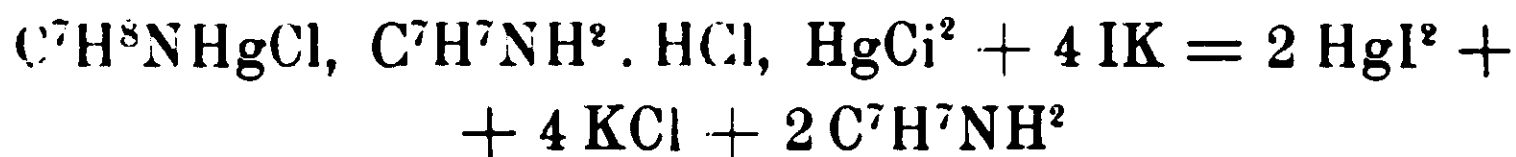
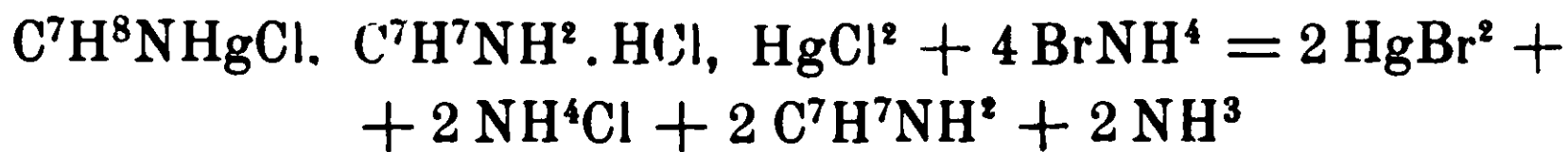
$3C^7H^8NHgCl + C^7H^7NH^2.HCl$ È anche una polvere bianca e si ottiene facendo reagire la benzilamina ed il sublimato corrosivo in soluzioni alcoliche.

$C^7H^8NHgCl + C^7H^7NH^2HCl + HgCl^2$. Si ottenne trattando con benzilamina una soluzione acquosa bollente di sublimato corrosivo e filtrando la massa. Lamine scolorite splendenti insolubili nei solventi ordinarî. Questo triplice sale corrisponde al composto ottenuto da Andrè [1] facendo bollire una soluzione alcolica di sublimato corrosivo (quattro molecole) ed aggiungendo una molecola di benzilamina. Andrè rappresentò il suo composto colla formola $C^7H^7NH^2.HgCl^2$ considerandolo come una combinazione molecolare della benzilamina con sublimato corrosivo. Questo triplice sale si comportò coi reattivi analizzatori, come segue:

$$C^7H^8NHgCl,\ C^7H^7NH^2.HCl,\ HgCl^2 + 4IK = 2HgI^2 + \\ + 4KCl + 2C^7H^7NH^2$$

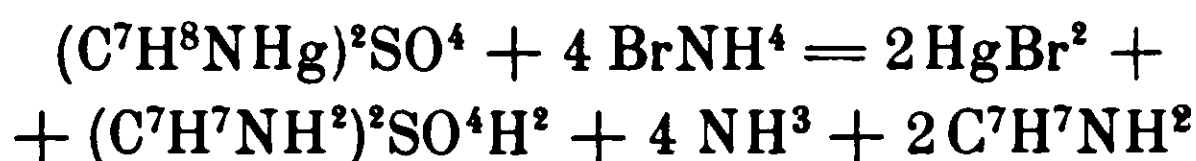
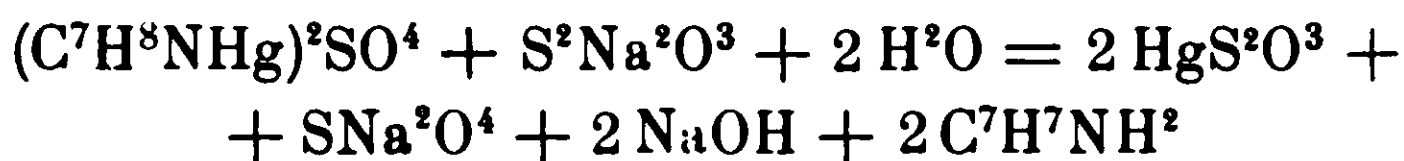
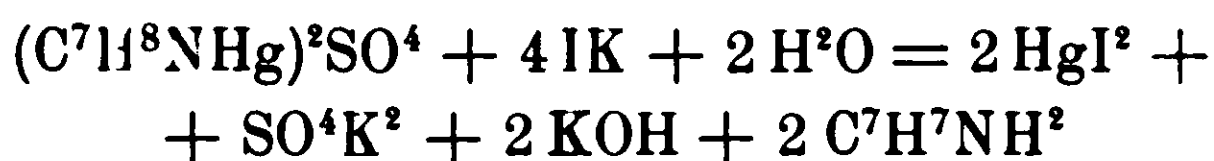
$$C^7H^8NHgCl,\ C^7H^7NH^2.HCl,\ HgCl^2 + S^2Na^2O^3 = S^2HgO^3 + \\ + 4NaCl + 2C^7H^7NH^2$$

(1) Comp. rend., **112**, 995-998.

$$C^7H^8NHgCl.\ C^7H^7NH^2.HCl,\ HgCl^2 + 4\,BrNH^4 = 2\,HgBr^2 + \\ + 2\,NH^4Cl + 2\,C^7H^7NH^2 + 2\,NH^3$$

Il *solfato* $(C^7H^8NHg)^2SO^4$ si preparò trattando una soluzione acquosa del doppio acetato con uno sciolto di solfato di sodio, adoperando le sostanze nel rapporto di due molecole di doppio acetato per una di solfato di sodio. Polvere bianca, amorfa, leggera, insolubile negli ordinarî solventi. Al calore si scompone senza fondere. Coi soliti reattivi diede:

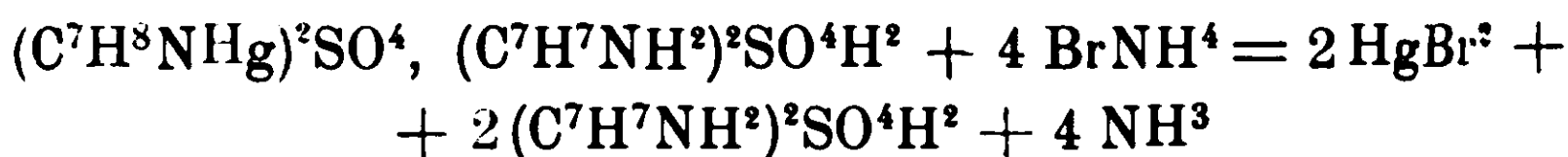
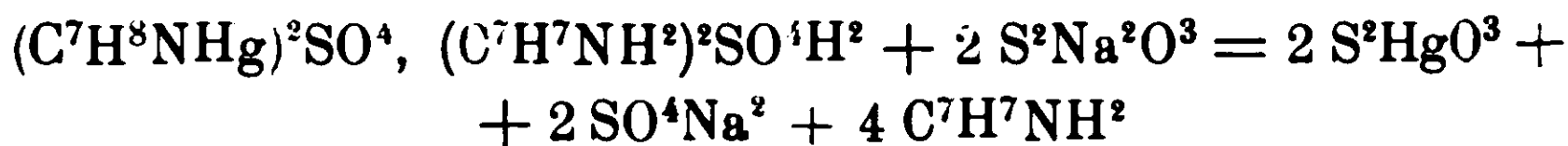
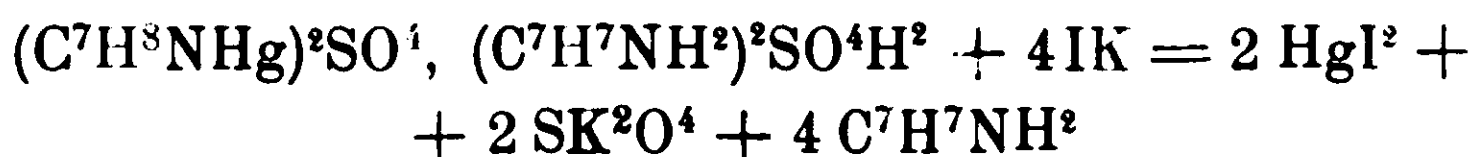
$$(C^7H^8NHg)^2SO^4 + 4\,IK + 2\,H^2O = 2\,HgI^2 + \\ + SO^4K^2 + 2\,KOH + 2\,C^7H^7NH^2$$

$$(C^7H^8NHg)^2SO^4 + S^2Na^2O^3 + 2\,H^2O = 2\,HgS^2O^3 + \\ + SNa^2O^4 + 2\,NaOH + 2\,C^7H^7NH^2$$

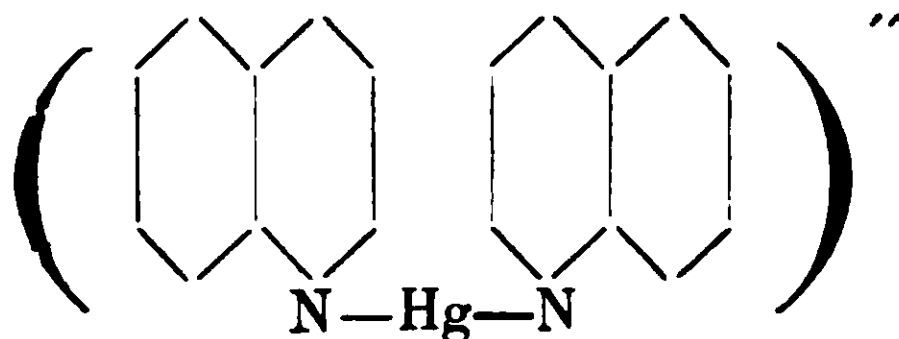
$$(C^7H^8NHg)^2SO^4 + 4\,BrNH^4 = 2\,HgBr^2 + \\ + (C^7H^7NH^2)^2SO^4H^2 + 4\,NH^3 + 2\,C^7H^7NH^2$$

Il *doppio solfato* $(C^7H^8NHg)^2SO^4 + (C^7H^7NH^2)^2SO^4H^2$ si ottenne facendo reagire la benzilamina con una soluzione di solfato mercurico nell'acqua acidulata di acido solforico. Polvere bianca amorfa insolubile negli ordinarî solventi. Trattato anche lungamente con acqua non si separa ne' suoi costituenti cioè in solfato di mercuriobenzilammonio e solfato di benzilamina. Il suo comportamento coi reattivi analizzatori fu il seguente:

$$(C^7H^8NHg)^2SO^4,\ (C^7H^7NH^2)^2SO^4H^2 + 4\,IK = 2\,HgI^2 + \\ + 2\,SK^2O^4 + 4\,C^7H^7NH^2$$

$$(C^7H^8NHg)^2SO^4,\ (C^7H^7NH^2)^2SO^4H^2 + 2\,S^2Na^2O^3 = 2\,S^2HgO^3 + \\ + 2\,SO^4Na^2 + 4\,C^7H^7NH^2$$

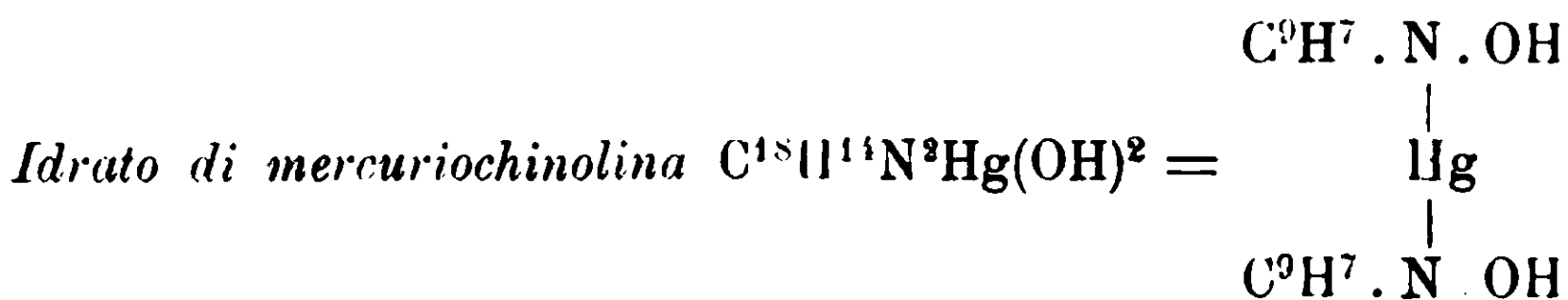
$$(C^7H^8NHg)^2SO^4,\ (C^7H^7NH^2)^2SO^4H^2 + 4\,BrNH^4 = 2\,HgBr^2 + \\ + 2\,(C^7H^7NH^2)^2SO^4H^2 + 4\,NH^3$$

XVII.

Composti mercurio-chinolinici (1).

Lo combinazioni che la chinolina fornisce reagendo coi sali mercurici furono in passato considerate come combinazioni molecolari della chinolina con quei sali. Ora è provato che esse rappresentano dei sali di *mercuriochinolina*

radicale complesso che funziona come un atomo metallico biatomico.

Il mercurio contenuto ne' composti mercurio-chinolinici, essendo a funzione ammonica, risponde perfettamente ai soliti reattivi analizzatori.

I sali di mercuriochinolina sono cristallini, generalmente insolubili o quasi nei veicoli ordinarî. Non tutti sono stabili: quelli ad acido debole si alterano facilmente perdendo chinolina ed assumendo un coloramento giallo. Posseggono una certa tendenza a produrre combinazioni complessi coi sali mercurici ed anche co sali di chinolina.

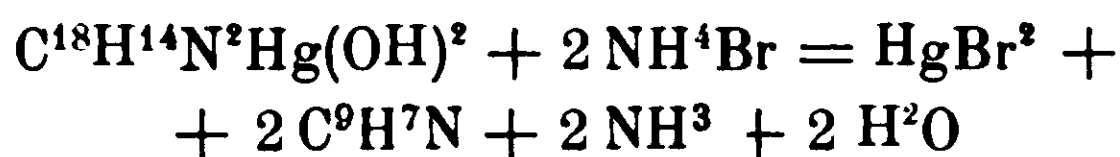
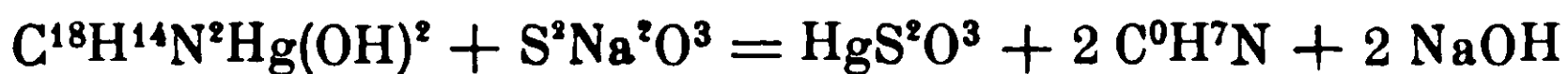
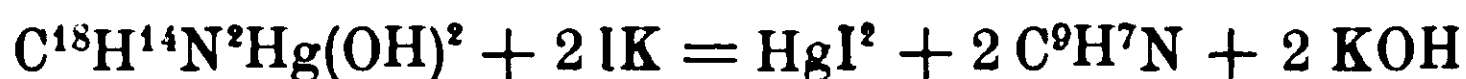
Idrato di mercuriochinolina $C^{18}H^{14}N^2Hg(OH)^2 = \begin{array}{c} C^9H^7 . N . OH \\ | \\ Hg \\ | \\ C^9H^7 . N . OH \end{array}$

Si ottenne soltanto in soluzione acquosa decomponendo il solfato corrispondente per mezzo dell' idrato o del carbonato di bario. Il liquido è scolorito, ha odore di chinolina, forte reazione alcalina, sapore ardente. Per evaporazione svolge chinolina e deposita ossido di mercurio. Si scompone similmente anche per opera della potassa caustica, del carbonato di sodio, dell'alcol, dell'etere sol-

(1) Pesci, Gazz. chim., XXV, a, 394.

forico. Neutralizzato cogli acidi fornisce i sali di mercuriochinolina. Coll'ioduro di potassio, l'iposolfito di sodio, il bromuro d'ammonio, operando sopra uno sciolto pel quale si calcolò l'idrato di mercuriochinolina dalla quantità di mercurio rinvenutavi, si osservarono le seguenti reazioni:

$$C^{18}H^{14}N^2Hg(OH)^2 + 2\,IK = HgI^2 + 2\,C^9H^7N + 2\,KOH$$

$$C^{18}H^{14}N^2Hg(OH)^2 + S^2Na^2O^3 = HgS^2O^3 + 2\,C^9H^7N + 2\,NaOH$$

$$C^{18}H^{14}N^2Hg(OH)^2 + 2\,NH^4Br = HgBr^2 + \\ + 2\,C^9H^7N + 2\,NH^3 + 2\,H^2O$$

L'*acetato* $C^{18}H^{14}N^2Hg(C^2H^3O^2)^2 + 2\,H^2O$ si preparò sciogliendo una grammimolecola di acetato mercurico in poca acqua tiepida ed aggiungendo a questo sciolto due grammimolecole di chinolina. Si separarono per raffreddamento grossi cristalli trasparenti di tipo prismatico-tabulare, apparentemente trimetrici, alterabili all'aria. Stando in atmosfera secca satura di vapore di chinolina perde l'acqua di cristallizzazione e si trasforma in una massa bianca opaca. Poco solubile nell'acqua bollente, vi si scioglie con facilità a 40°. È solubile nel cloroformio, nel benzolo. L'alcol lo decompone. Il sale anidro fonde a 148°.

L'*acteato doppio* $C^{18}H^{14}N^2Hg(C^2H^3O^2)^2 + Hg(C^2H^3O^2)^2$ si preparò trattando l'acetato sopradescritto con acqua bollente oppure facendo reagire la chinolina e l'acetato mercurico in quantità equimolecolari in seno all'acqua. Aghi scoloriti splendenti, molto solubili nell'acqua, decomposti dall'alcol, fusibili a 156°.

L'*ossalato* $C^{18}H^{14}N^2Hg(C^2O^4)$ fu preparato per doppia decomposizione tra l'acetato di mercuriochinolina e l'ossalato di potassio. Microscopiche laminette lanceolate trasparenti, scolorite. È insolubile nell'acqua tanto a freddo che a caldo. L'alcol lo decompone. Fonde con decomposizione a 177-178°.

Il *cloruro* $C^{18}H^{14}N^2HgCl^2$ si ottenne per doppia decomposizione tra l'acetato di mercuriochinolina ed il cloruro di sodio, oppure facendo reagire la soluzione alcolica di una molecola di sublimato corrosivo con quella pure alcolica di due molecole di chinolina. Preparato col primo processo è cristallizzato in forma di sottili aghi scoloriti. Preparato invece col secondo processo è in forma

di poliedri piccolissimi, visibili soltanto al microscopio, aventi apparentemente la forma di romboedri. È insolubile nell'acqua fredda; si scioglie alquanto nell'acqua e nell'alcol bollenti. Fonde con decomposizione a 200°.

Il *cloromercurato* $C^{18}H^{14}N^2HgCl^2 + HgCl^2$ fu preparato per doppia decomposizione tra la soluziono acquosa dell'acetato doppio di mercuriochinolina e di mercurio ed uno sciolto parimenti acquoso di cloruro di sodio; oppure versando una soluzione alcolica di sublimato corrosivo (1 molecola) in uno sciolto pure alcolico di chinolina (1 molecola). È in forma di prismetti microscopici se preparato per doppia decomposizione. Ottenuto coll'altro processo è apparentemente amorfo. Si scioglie nell'alcol bollente e se ne separa in forma di piccolissimi romboedri. È insolubile nell' acqua. Questo prodotto corrisponde per le proprietà e per la composizione alla combinazione $C^9H^7N,HgCl^2$ di Hofmann [1].

$5\,C^{18}H^{14}N^2HgCl^2 + C^9H^7NHCl$. Si preparò sciogliendo a caldo il cloruro di mercuriochinolina in uno sciolto acquoso di cloridrato di chinolina al 20 %. Cristalli prismatici, scoloriti, trasparenti, fusibili a 143°, parzialmente solubili nell'acqua bollente, facilmente solubili nell'alcol pure bollente.

$3\,C^{18}H^{14}N^2HgCl^2 + C^9H^7NHCl$. Si ottenne neutralizzando con acido cloridrico la soluzione acquosa di idrato di mercuriochinolina, contenente chinolina, quale si ricava decomponendo il solfato per mezzo del carbonato di bario. È in forma di aghi sottili, scoloriti. Fonde con decomposizione a 200°.

Il *cloroplatinato* $C^{18}H^{14}N^2HgPtCl^6$ si preparò precipitando la soluzione dell' acetato mediante un eccesso di acido cloroplatinico. Polvere gialliccia amorfa, insolubile nell'acqua e nell'alcol: fonde, con decomposizione, a 140-141°.

L'*azotato* $C^{18}H^{14}N^2Hg(NO^3)^2 + 2\,H^2O$ si preparò trattando la soluzione acquosa dell'acetato con nitrato di potassio. Cristalli prismatici, scoloriti, trasparenti, facilmente solubili nell' acqua bollente, fusibili a 183-184°. A 100° perde completamente l'acqua di cristallizzazione. Il composto descritto da U. Schiff, $Hg(NO^3)^2 + 2\,C^9H^7N$ [2] corrisponde all'azotato anidro.

[1] Ann. 47, 88.
[2] Comp. rend. 57, 887.

Il *solfato* $C^{18}H^{14}N^2HgSO^4$ si ottenne facendo reagire due molecole di chinolina con una molecola di solfato mercurico, sciolta in acqua aciduluta di acido solforico. Polvere cristallina composta di ottaedri microscopici, scoloriti, trasparenti. Viene decomposto dall'acqua, per opera della quale assume un coloramento giallo. Si scioglie facilmente nella soluzione acquosa di chinolina e se ne separa ben cristallizzato per aggiunta di alcol. L'alcol puro lo decompone: addizionato di chinolina lo scioglie abbondantemente. Fonde con decomposizione a 140-142°.

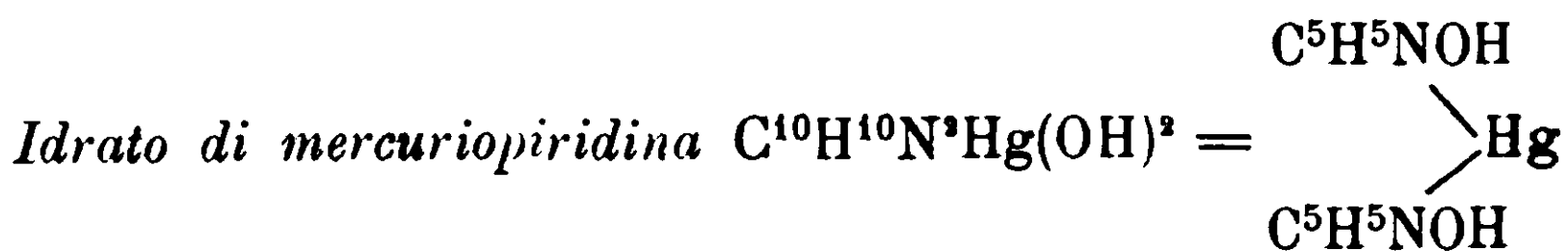
XVIII.

Composti mercurio-piridinici [1].

La piridina fornisce combinazioni mercuriali simili a quelle che si ottengono dalla chinolina. In queste combinazioni si trova il radicale positivo complesso $\left(\begin{matrix} C^5H^5N \\ C^5H^5N \end{matrix} \!\!>\! Hg \right)''$. radicale che funziona come un atomo metallico bivalente.

Il mercurio contenuto ne' composti mercuriopiridinici ha funzione evidentemente ammonica: perciò questi composti si comportano come quelli della mercuriochinolina di fronte ai caratteristici reattivi analizzatori.

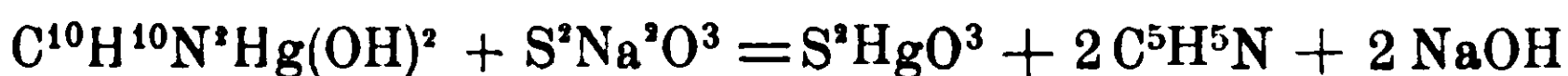
I sali di *mercuriopiridina* si formano facilmente facendo reagire i sali mercurici con piridina oppure trattando i sali di piridina con ossido giallo di mercurio.

Idrato di mercuriopiridina $C^{10}H^{10}N^2Hg(OH)^2 = \begin{matrix} C^5H^5NOH \\ C^5H^5NOH \end{matrix} \!\!>\! Hg$

Si ottenne soltanto in soluzione acquosa trattando il solfato corrispondente con idrato o con carbonato di bario; oppure anche fa-

[1] Pesci, Gazz. chim., XXV, b, 423.

cendo lungamente bollire una soluzione acquosa di piridina contenente in sospensione ossido giallo di mercurio. La soluzione è un liquido limpido scolorito dotato dell'odore della piridina. È fortemente alcalino. Per evaporazione si separa ossido di mercurio. È scomposto dall'alcol. Neutralizzato mediante gli acidi produce i sali di mercuriopiridina. Coll'iposolfito di sodio e coll'ioduro di potassio, operando sopra uno sciolto nel quale l'idrato di mercuriopiridina si calcolò dal quantitativo di mercurio nel medesimo contenuto, si osservarono le seguenti reazioni:

$$C^{10}H^{10}N^2Hg(OH)^2 + S^2Na^2O^3 = S^2HgO^3 + 2\,C^5H^5N + 2\,NaOH$$

$$C^{10}H^{10}N^2Hg(OH)^2 + 2\,IK = HgI^2 + 2\,C^5H^5N + 2\,KOH$$

Il *nitrato* $C^{10}H^{10}N^2Hg(NO^3)^2 + 2\,H^2O$ si preparò facendo reagire la piridina in eccesso sopra l'azotato mercurico in soluzione acquosa concentrata, addizionata della minor possibile quantità di acido nitrico; oppure, per doppia decomposizione, tra la soluzione di solfato di mercuriopiridina e quella di azotato di potassio; oppure, finalmente, neutralizzando con acido nitrico diluito la soluzione acquosa di idrato di mercuriopiridina. Aghi scoloriti poco solubili nell'acqua fredda, molto solubili nell'acqua bollente. È insolubile nell'alcol: si scioglie facilmente a caldo nella piridina. Stando sopra l'acido solforico sfiorisce e perde tutta l'acqua di cristallizzazione.

Il *cloruro* $C^{10}H^{10}N^2HgCl^2$ si forma trattando il sublimato corrosivo con un eccesso di piridina. Aghi scoloriti, splendenti, fusibili a 108°, solubili alquanto nell'acqua e nell'alcol bollenti che lo trasformano nel cloromercurato **A**.

Cloromercurati: **A** $C^{10}H^{10}N^2HgCl^2 + HgCl^2$. Aghi scoloriti pochissimo solubili nell'acqua fredda. Fonde a 180°. È identico al composto $C^5H^5N + HgCl^2$ descritto da Lang [1].

B $C^{10}H^{10}N^2HgCl^2 + 2\,HgCl^2$. Fu preparato sciogliendo a saturazione il cloruro in una soluzione acquosa bollente di sublimato corrosivo al 4 %. Aghi scoloriti splendenti, fusibili a 194-195°. È

(1) Ber. 21, 1586.

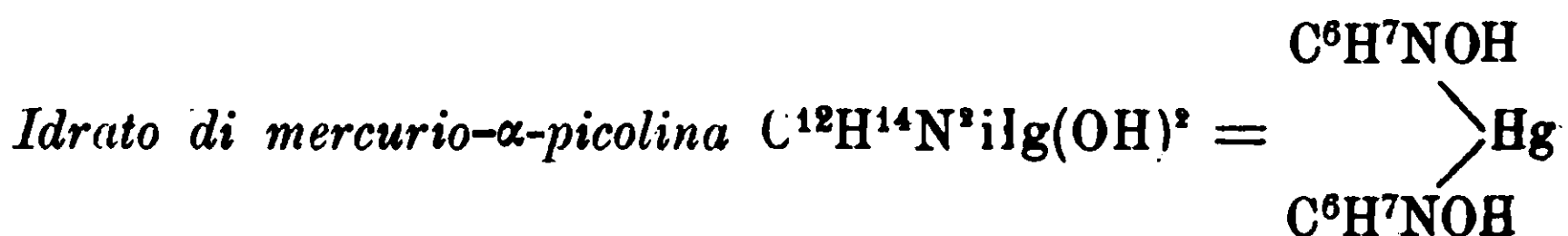
uguale al composto $(C^5H^5N)^2, 3\,HgCl^2$ ottenuto da Monari [1] trattando il sublimato corrosivo con piridina.

Il *solfato* $C^{10}H^{10}N^2HgSO^4 + 4\,H^2O$ si ottenne trattando con ossido giallo di mercurio la soluzione acquosa di solfato di piridina; oppure aggiungendo solfato mercurico ad uno sciolto acquoso di piridina. Prismi scoloriti trasparenti aventi forme apparentemente monocline. È solubilissimo nell'acqua e l'atto della soluzione è accompagnato da sensibile abbassamento di temperatura. Salvo il caso in cui sia presente la piridina, la soluzione acquosa si altera rapidamente per opera del calore deponendo una polvere bianca che per protratto riscaldamento diviene di colore aranciato. L'aggiunta di piridina fa sciogliere questi prodotti di decomposizione. Stando sopra l'acido solforico il solfato di mercuriopiridina perde metà della sua acqua di cristallizzazione.

XIX.

Composti mercurio-α-picolinici [2].

L'α-picolina fornisce una serie di composti mercuriali somiglianti a quelli dati dalla piridina. Essi contengono il radicale positivo bivalente $\left(\begin{matrix} C^6H^7N \\ C^6H^7N \end{matrix} \!\!>\! Hg\right)''$ la *mercurio-α-picolina*.

Idrato di mercurio-α-picolina $C^{12}H^{14}N^2Hg(OH)^2 = \begin{matrix} C^6H^7NOH \\ C^6H^7NOH \end{matrix} \!\!>\! Hg$

Si ottenne in soluzione acquosa per doppia decomposizione tra il solfato corrispondente ed il carbonato di bario. Questa soluzione è scolorita, limpida, fortemente alcalina: viene decomposta per ag-

[1] Riv. di chim. med. e farm. 1884, 195.

[2] Garbarini, Gazz. chim. XXVII, a, 23.

giunta di alcol. Per evaporazione si altera e produce α-picolina ed ossido di mercurio. Coi reattivi analizzatori si comporta similmente a quanto fu detto per la piridina e per la chinolina.

Cloromercurati: A. $5\,C^{12}H^{14}N^{2}HgCl^{2} + HgCl^{2}$. Si ottenne sciogliendo nell' α-picolina sublimato corrosivo fino a saturazione. La reazione è accompagnata da produzione di calore e la massa raffreddandosi depone aghi scoloriti brillanti, poco solubili tanto nell'acqua quanto nell'alcol freddi, meglio solubili a caldo. Fonde a 170-172°,

B. $C^{12}H^{14}N^{2}HgCl^{2} + HgCl^{2}$. Si ottenne versando in una soluzione alcolica di due grammimolecole di α-picolina una soluzione pure alcolica contenente una grammimolecola di sublimato corrosivo. Aghi scoloriti, microscopici, poco solubili nell'acqua e nell' alcol freddi, meglio solubili a caldo; pochissimo solubili nel benzolo.

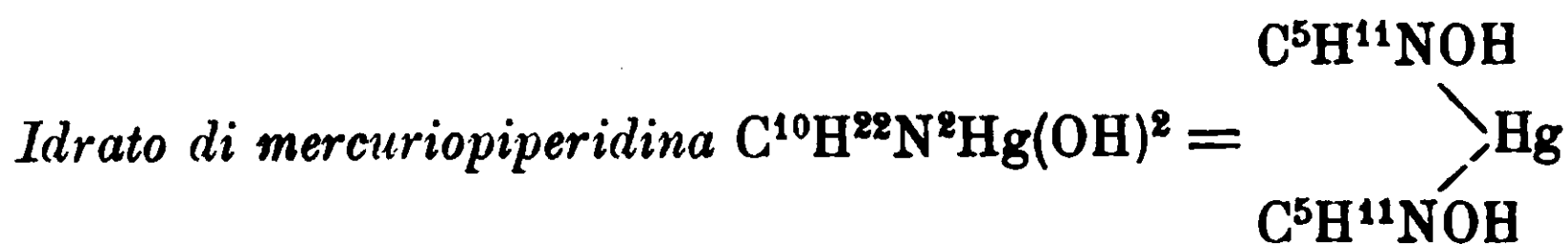
Il *solfato* $C^{12}H^{14}N^{2}HgSO^{4} + 3\,{}^{1}/_{2}\,H^{2}O$, fu preparato aggiungendo a 4 gr. di α-picolina, sciolti in 5 gr. di acqua, 6 gr. di solfato mercurico finamente polverizzato. Aghi scoloriti decomposti dall'alcol, molto solubili nell'acqua: al calore si scompongono senza fondere. Perdono interamente l'acqua di cristallizzazione stando sopra l'acido solforico.

XX.

Composti mercurio-piperidinici [1].

Anche la piperidina fornisce composti mercuriali che somigliano a quelli della piridina: essi contengono il radicale biatomico $\left(\begin{matrix} C^{5}H^{11}N \\ C^{5}H^{11}N \end{matrix}\right\rangle Hg\Big)''$ la *mercuriopiperidina*.

[1] Cerdelli, Gazz. chim. XXVII, a, 18.

Idrato di mercuriopiperidina $C^{10}H^{22}N^2Hg(OH)^2 = \begin{matrix} C^5H^{11}NOH \\ \quad\rangle Hg \\ C^5H^{11}NOH \end{matrix}$

Anche questo idrato fu ottenuto, soltanto in soluzione acquosa, decomponendo il corrispondente solfato per mezzo del carbonato di bario. La soluzione è scolorita, ha odore di piperidina e reazione fortemente alcalina. L'idrato di mercuriopiperidina si scompone facilmente producendo piperidina ed ossido di mercurio. Coi reattivi analizzatori si comporta similmente agli idrati di mercuriochinolina, mercuriopiridina etc.

Cloromercurati: A. $3\,C^{10}H^{22}N^2HgCl^2 + HgCl^2$. Si preparò aggiungendo, fino a saturazione, sublimato corrosivo alla piperidina scaldata al bagno-maria. Aghi splendenti scoloriti. È facilmente decomposto dall'acqua: non si scioglie negli altri ordinarî veicoli.

B. $2\,C^{10}H^{22}N^2HgCl + HgCl^2$. Si ottenne aggiungendo ad una soluzione acquosa di solfato di mercuriopiperidina uno sciolto di cloruro di sodio. Polvere amorfa bianca insolubile nei veicoli ordinarii.

Il *solfato* $C^{10}H^{22}N^2HgSO^4 + 6\,H^2O$ si preparò aggiungendo, fino a saturazione. ossido giallo di mercurio ad una soluzione acquosa concentrata di solfato di piperidina scaldata al bagno-maria. Prismi splendenti poco solubili nell'alcol, solubili nell'acqua. È decomposto per opera di una grande massa di acqua. Stando sopra l'acido solforico perde cinque delle sei molecole d'acqua di cristallizzazione.

XXI.

Composti mercurio-ureici [1].

Sono da molto tempo conosciute delle combinazioni mercuriali dell'urea le quali furono finora considerate come prodotti di addi-

[1] Buspaggiari, Gazz. chim., XXVII, a, 1.

zione dell'urea con ossido o con sali di mercurio; oppure anche come prodotti di addizione tra sali di urea ed ossido mercurico. Dalle nuove indagini è risultato che tutti questi composti contengono il radicale $\left(CO\begin{matrix}NHgH\\NHgH\end{matrix}\right)''$ la *mercuriourea* che funziona come un atomo metallico bivalente. Siccome poi questo radicale oltre al fornire sali ben definiti produce anche un idrossido dotato di proprietà nettamente basiche; così le combinazioni mercurioureiche trovano giustamente posto fra i composti mercurio-alcaloidici.

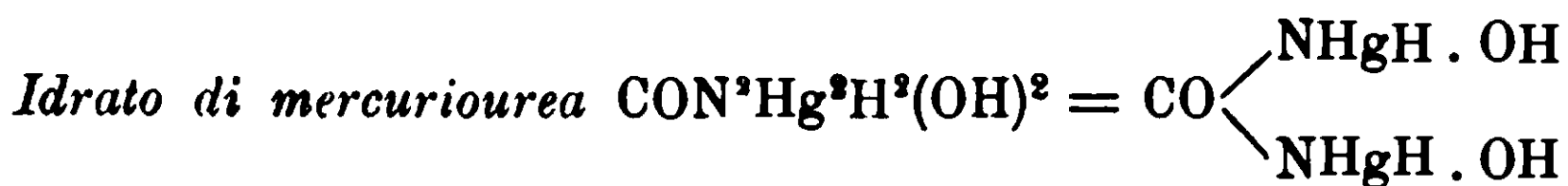
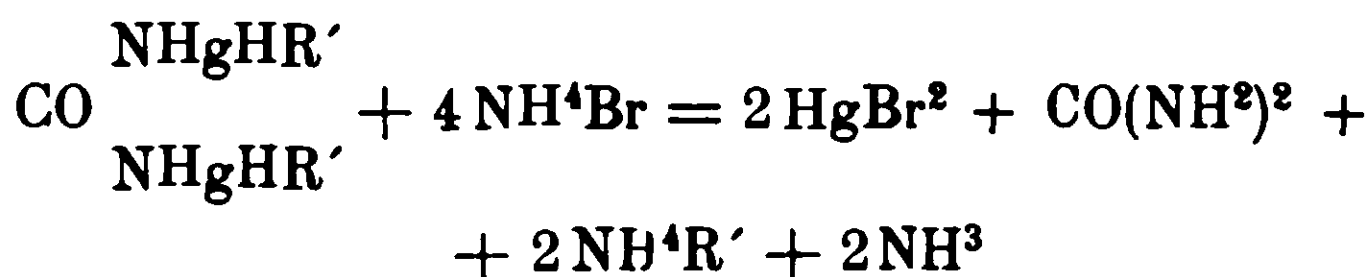
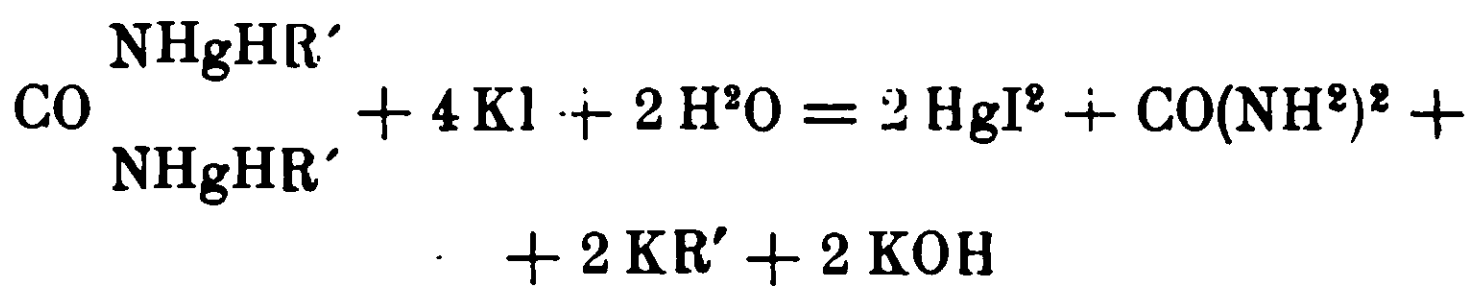
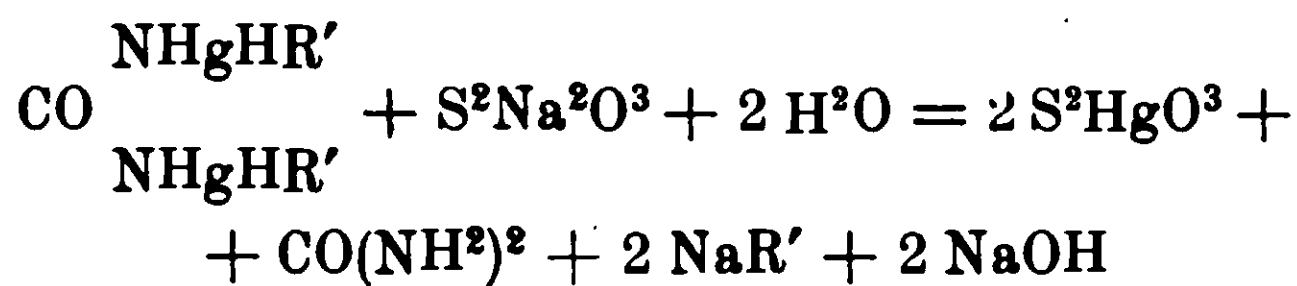
Fra le combinazioni finora conosciute non ve ne era alcuna la cui composizione potesse tradursi colla formola di un semplice sale di mercuriourea e ciò perchè questi sali combinandosi facilmente all'urea, si ebbero in generale sempre di tali complesse combinazioni. Ruspaggiari però riuscì a preparare alcuni sali ben definiti.

I sali di mercuriourea rispondono esattamente ai reattivi analizzatori dei composti mercuriammonici, come è indicato dalle equazioni seguenti, nelle quali R′ rappresenta un radicale negativo di un acido monobasico.

$$CO\begin{matrix}NHgHR'\\NHgHR'\end{matrix} + S^2Na^2O^3 + 2\,H^2O = 2\,S^2HgO^3 +$$
$$+ CO(NH^2)^2 + 2\,NaR' + 2\,NaOH$$

$$CO\begin{matrix}NHgHR'\\NHgHR'\end{matrix} + 4\,KI + 2\,H^2O = 2\,HgI^2 + CO(NH^2)^2 +$$
$$+ 2\,KR' + 2\,KOH$$

$$CO\begin{matrix}NHgHR'\\NHgHR'\end{matrix} + 4\,NH^4Br = 2\,HgBr^2 + CO(NH^2)^2 +$$
$$+ 2\,NH^4R' + 2\,NH^3$$

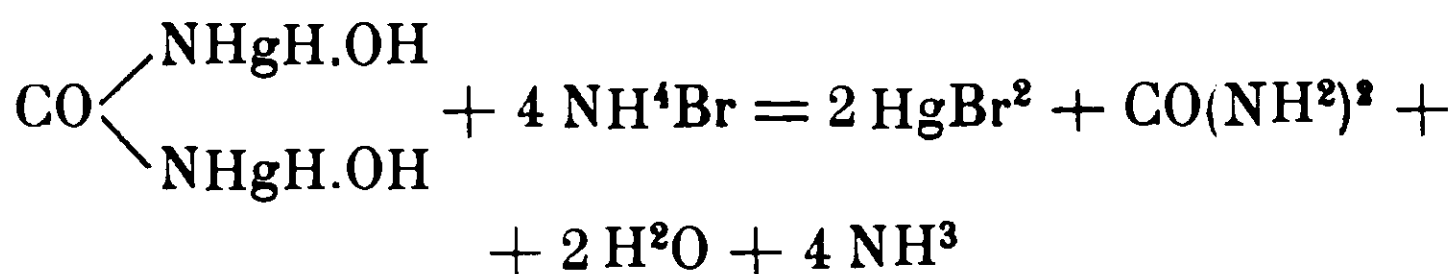
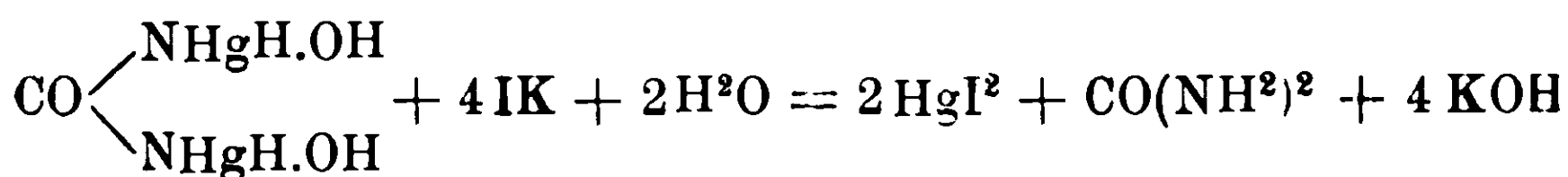
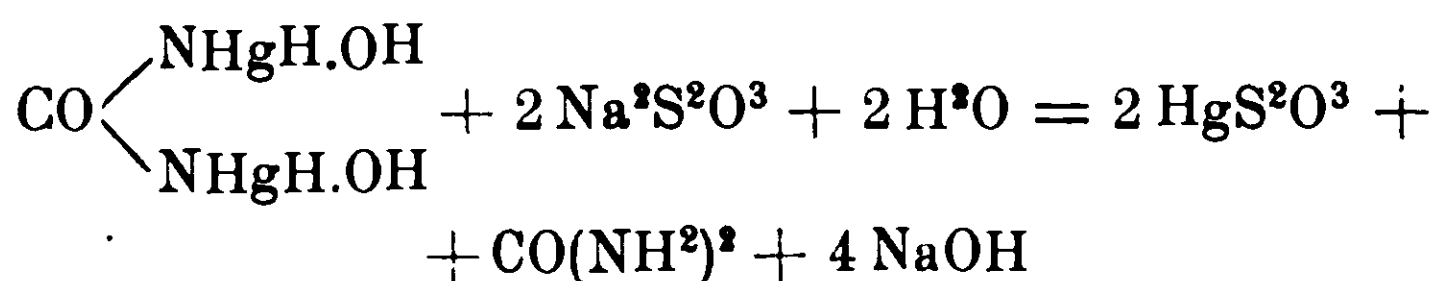
Idrato di mercuriourea $CON^2Hg^2H^2(OH)^2 = CO\begin{matrix}NHgH.OH\\NHgH.OH\end{matrix}$

Il composto rappresentato da Liebig [1] colla formola $CO(NH^2)^2$,

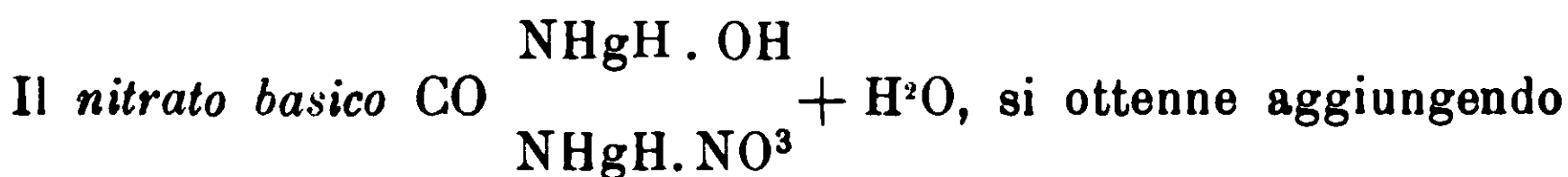
[1] Ann. 85, 289.

2 HgO ed ottenuto precipitando il nitrato mercurico con una soluzione alcalina di urea, non è altro che l'idrato di mercuriourea. Si può anche preparare facendo reagire l'ossido giallo di mercurio con una soluzione acquosa bollente di urea. È una polvere bianca dotata di reazione nettamente alcalina. Coi reattivi analizzatori si comportò nel modo seguente:

$$CO\begin{cases} NHgH.OH \\ NHgH.OH \end{cases} + 2\,Na^2S^2O^3 + 2\,H^2O = 2\,HgS^2O^3 + CO(NH^2)^2 + 4\,NaOH$$

$$CO\begin{cases} NHgH.OH \\ NHgH.OH \end{cases} + 4\,IK + 2\,H^2O = 2\,HgI^2 + CO(NH^2)^2 + 4\,KOH$$

$$CO\begin{cases} NHgH.OH \\ NHgH.OH \end{cases} + 4\,NH^4Br = 2\,HgBr^2 + CO(NH^2)^2 + 2\,H^2O + 4\,NH^3$$

L'*acetato* $CON^2Hg^2H^2(C^2H^3O^2)^2$ fu preparato aggiungendo ad una soluzione di una grammimolecola di urea nell'alcol metilico, due grammimolecole di acetato mercurico secco e finamente polverizzato. Sottili aghi microscopici insolubili nei veicoli ordinarii.

Il *nitrato* $CON^2Hg^2H^2(NO^3)^2$ si preparò versando una soluzione di nitrato mercurico (2 molecole), nell'alcol metilico inacidito con acido nitrico, in altra soluzione pure metilica di urea (1 molecola). Massa amorfa bianca, insolubile nei veicoli ordinarii, facilmente decomponibile per opera dell'acqua.

Il *nitrato basico* $CO\begin{cases} NHgH.OH \\ NHgH.NO^3 \end{cases} + H^2O$, si ottenne aggiungendo ad una soluzione acquosa calda di urea una soluzione pure acquosa, ma diluitissima, di nitrato mercurico, addizionata della minor possibile quantità di acido nitrico. Piccoli primi esagonali dotati di lieve reazione alcalina, insolubili nei solventi ordinarii. Il composto che si forma nella determinazione dell'urea per mezzo del nitrato mercurico, rappresentato dagli autori colla formola com-

plicata $(CH^4N^2O)^2Hg^4O^4(NHO^3)^2$ non è altro che questo nitrato basico al quale corrisponde infatti per la composizione centesimale.

Il *cloruro* $CON^2Hg^2H^2Cl^2$ si ottenne aggiungendo a goccia a goccia una soluzione di sublimato corrosivo (2 molecole) ad uno sciolto acquoso contenente urea (1 molecola) e bicarbonato di sodio (2 molecole). Mammelloni microscopici, insolubili nell'acqua, inalterabili all'aria ed alla luce.

Il *doppio sale* $CON^2Hg^2H^2Cl^2 + CON^2H^4(HCl)^2$ si preparò aggiungendo sublimato corrosivo ad un grande eccesso di urea in soluzione acquosa bollente ; oppure aggiungendo ossido giallo di mercurio fino a saturazione ad una soluzione acquosa contenente urea (2 molecole) ed acido cloridrico (4 molecole). Lunghi aghi prismatici solubili nell'alcol. Questa sostanza corrisponde per composizione e per le proprietà al prodotto $CO\begin{matrix}NH^2\\ NH^2\end{matrix}, HgCl^2$ descritto da Werther [1].

Il *solfato* $CON^2Hg^2H^2SO^4$ si ottenne precipitando una soluzione di solfato mercurico, in acqua acidulata colla minor possibile quantità di acido solforico, mediante uno sciolto di urea. Piccoli mammelloni pesanti pochissimo solubili nell'acqua, insolubili nell'alcol, etere, benzolo.

Su alcuni derivati clorurati del triossimetilene ;

G. GRASSI e C. MASELLI.

(Giunta il 22 novembre 1898).

I.

Idrato di triossimetilene o di-ossi-metilale.

Nessuno sin'oggi è arrivato a dimostrare la grandezza molecolare del polimero che si separa, mediante aggiunta di acido solforico, dalla soluzione acquosa concentrata di formaldeide. Tol-

(1) Journ. pr. Chem. **85**, 5.

lens e Meyer (1) tentarono potere pervenire allo scopo servendosi del metodo crioscopico; ma i risultati ch'essi ebbero colla soluzione acquosa, non sono in vero molto soddisfacenti; pur tuttavia concentrando la soluzione di formaldeide in presenza di acido solforico, oppure evaporando questa su bagnomaria, riuscirono ad isolare un nuovo polimero che presentava la proprietà caratteristica di essere solubile nell'acqua. Dal complesso delle loro esperienze poterono venire alle seguenti conclusioni:

1. Che nelle soluzioni acquose diluite esiste della formaldeide monomolecolare.

2. Che in quelle concentrate si contiene un polimero solubile (*paraformaldeide*).

3. Che esiste inoltre un polimero solido insolubile (*l'ossimetilene* o *metaformaldeide*).

Fu Lösekann (2) per il primo che nel 1890 dimostrò l'esistenza dell'*idrato di esaossimetilene* rispondente alla formola

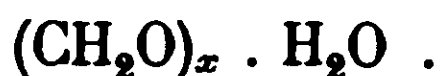
$$C_6H_{12}O_6 . H_2O$$

ovvero:

$$HO . CH_2 . O . CH_2 . O . CH_2 . O . CH_2 . O . CH_2 . O . CH_2 . OH$$

e ne dedusse che al comune triossimetilene (metaformaldeide di Tollens e Meyer) si dovesse assegnare la formola $C_6H_{12}O_6$.

Però questa sostanza, insolubile nei comuni solventi e che in commercio va col nome di triossimetilene, secondo Delépine (3) non è il polimero anidro (esa-ossimetilene), ma risulta dalla miscela di una serie di polimeri idrati che propone chiamare *paraformaldeide* ed a cui attribuisce la formola generale:

$$(CH_2O)_x . H_2O .$$

Egli fondandosi sui risultati calorimetrici, opina che derivino dalla disidratazione successiva del glicol metilenico, il quale si

(1) Ber. XXI, p. 1566, 2026 e 3508.
(2) Chem. Zeit. XIV, 1408 (1890).
(3) Bull. [3a], XVII, 849 — 1891.

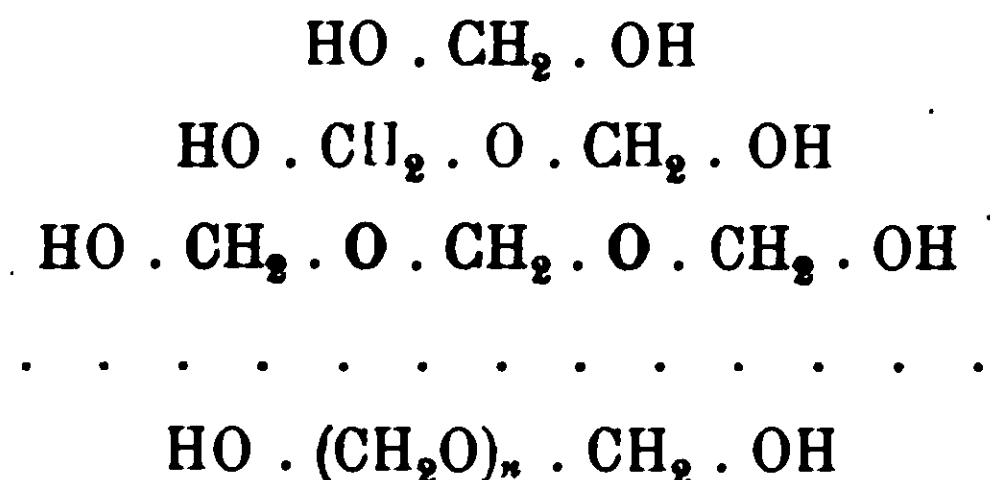
ammette debba formarsi quando l'aldeide formica monomolecolare si scioglie nell'acqua, e ne rappresenta la genesi col seguente schema:

$$HO \,.\, CH_2 \,.\, OH$$

$$HO \,.\, CH_2 \,.\, O \,.\, CH_2 \,.\, OH$$

$$HO \,.\, CH_2 \,.\, O \,.\, CH_2 \,.\, O \,.\, CH_2 \,.\, OH$$

. . . .

$$HO \,.\, (CH_2O)_n \,.\, CH_2 \,.\, OH$$

Secondo Delépine, l'idrato fondamentale ed i primi termini della disidratazione sarebbero molto solubili e si disidraterebbero per semplice concentrazione; i nuovi termini più condensati, meno solubili, si depositerebbero al di là d'una certa concentrazione, e, una volta isolati, continuerebbero a perdere acqua, senza diventare mai anidri, pur conservando la loro solubilità.

Noi siamo pervenuti colle nostre esperienze, ad isolare l' *idrato di triossimetilene*, il quale però non è tanto solubile nell'acqua quanto era da prevedersi, nè presenta alcuna tendenza a disidratarsi a temperatura ordinaria. Infatti, la sostanza dopo tre mesi dalla sua preparazione, conservava la stessa composizione.

A questo prodotto siamo pervenuti sciogliendo la paraformaldeide nell'acido acetico e decomponendo con acqua il composto acetilico formato. — A tal fine gr. 50 di sostanza (ci fu fornita da Kahlbaum e fondeva a 152°) furono trattati io un palloncino tubulato con gr. 250 di acido acetico al 95 %; col riscaldamento a poco a poco la massa si rigonfiò e senza apparente decomposizione finì per disciogliersi dando una soluzione apparentemente limpida, la quale distillò sulle prime a 102° e poco dopo il termometro salì gradatamente e si fermò a 103°,5; da questa temperatura fino a 104° distillano circa i $^4/_5$, dando un liquido mobile, molto rinfrangente, il quale col raffreddamento si convertì in una sostanza solida bianca, di consistenza pastosa.

Dalle porzioni di liquido che distillarono a temperatura superiore si separò col raffreddamento altra sostanza, ed infine le ultime porzioni erano costituite quasi esclusivamente da acido acetico.

La porzione distillata alla temperatura di 103°,5-104°, ridistillata più volte, mantenne costante la sua temperatura di ebolli-

zione. La qual cosa ci autorizzò a pensare che il distillato, con odore fortemente acetico e formico insieme, avesse una composizione definita; per cui se ne fece l'analisi elementare.

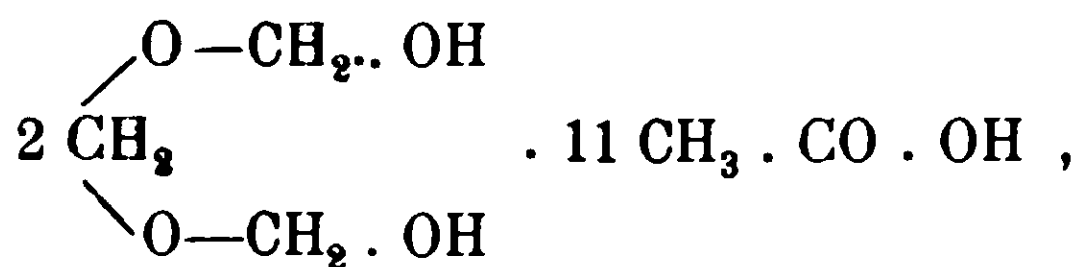
I. Gr. 0,2115 di sostanza fornirono gr. 0,2951 di anidride carbonica e gr. 0,1267 di acqua;

II. Gr. 0,1720 di sostanza fornirono gr. 0,2404 di anidride carbonica e gr. 0,1104 di acqua.

Donde in 100 parti:

	I.	II.	Media
C	38,05	38,11	38,08
H	6,65	7,13	6,89

Questi dati concordano con la formola corrispondente al composto che risulta dall'unione di due molecole di idrato di triossimetilene con undici molecole di acido acetico, cioè:

$$2\,CH_2\begin{matrix}\diagup O-CH_2 . OH \\ \\ \diagdown O-CH_2 . OH\end{matrix} \quad . 11\,CH_3 . CO . OH\ ,$$

per cui si richiede il seguente percentuale:

$$C = 38,35$$
$$H = 6,84\ .$$

Questo prodotto che a temperatura ordinaria si presenta sotto forma di una massa solida, bianca, gelatinosa, incomincia a fondere verso 30^0 ed è completamente fuso a 103^0, alla quale temperatura distilla.

Che durante la distillazione avvenga una dissociazione, ce lo dice il fatto di non essere riusciti a determinare la grandezza molecolare col metodo di Meyer, perocchè i risultati non furono per nulla attendibili.

Infatti, coll'orto-xilene si ebbe un peso molecolare 85, 43; col toluene, in una prima determinazione, 59, 65, e poi circa 75, variando le condizioni del riscaldamento.

Per eliminare l'acido acetico si cercò comprimere il prodotto fra

carta bibula; dopo quattro giorni infatti non si avvertiva più l'odore acetico e si trasformò in una sostanza polverulenta di cui si tentò determinare il punto di fusione; però con nostra meraviglia, riscaldata fino alla temperatura di 200°, non accennò a fondere, ma sublimò dissociandosi in gran parte.

Si elimina invece bene l'acido acetico lavando il prodotto con acqua fredda abbondante. A tal fine la massa bianca e solida venne sospesa in molta acqua, agitata fortemente e raccolta su filtro alla pompa. L'operazione fu ripetuta tante volte fino a che le acque di lavaggio non ebbero più reazione acida.

Così lavata e compressa alla pompa fu messa ad asciugare fra carta bibula. Anche dopo parecchi giorni conservava però la sua consistenza pastosa; non può essiccarsi alla stufa, perchè il più lieve riscaldamento la disidrata e la trasforma in un polimero con proprietà affatto differenti. Riscaldata però in un tubicino da punto di fusione, piuttosto largo, immerso in un bagno di acido solforico, incomincia a fondersi verso 107° e finisce per trasformarsi completamente a 110° in un liquido senza colore e trasparente; man mano che s'innalza la temperatura, la sostanza si volatilizza senza decomposizione. Se però se ne adoperano grandi quantità, in parte distilla inalterata e il resto si dissocia in acqua e in aldeide che va a polimerizzarsi nella parte fredda del collettore.

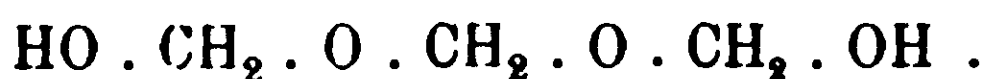
La sostanza, seccata nel vuoto sull'acido solforico, dove non subisce alcuna alterazione, fu sottoposta all'analisi, e si ebbero i seguenti risultati:

Gr. 0,1692 di sostanza fornirono gr. 0,2057 di anidride carbonica e gr. 0,1163 di acqua.

Donde in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $(CH_2O)_3.H_2O$
C =	33,15	33,33
H =	7,63	7,40

Talchè questo composto è il risultato dell'unione del trimero dell'aldeide formica con una molecola di acqua e può considerarsi come *idrato di triossimetilene:*

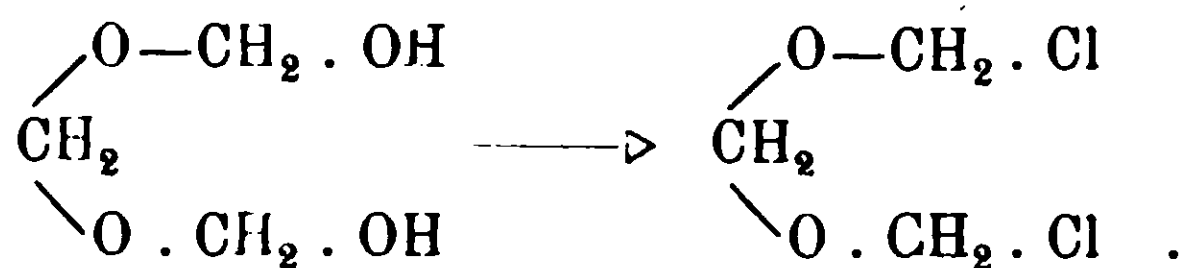
$$HO . CH_2 . O . CH_2 . O . CH_2 . OH .$$

In altri termini sarebbe l'idrato di quell'α-triossimetilene (p. f. 60-61°) che Pratesi ([1]) ottenne sublimando il comune triossimetilene in tubi a 115° in presenza di una traccia di acido solforico. Tutti i tentativi per potere pervenire dal nostro idrato all'α-triossimetilene riuscirono vani.

La formola ricavata dai dati analitici fu confermata dalla determinazione della densità di vapore col metodo di Meyer. Però bisogna notare che la temperatura di 110° (vapori di toluene), o quella di 124° (paraldeide) non sono sufficienti a volatilizzare completamente la sostanza dal tubicino, e che la porzione di sostanza che passa prima allo stato di vapore, si va man mano decomponendo, di modo che nelle numerose esperienze fatte si ebbero risultati sconcordanti e molto lontani da quello sperato. Solo riscaldando ad una temperatura superiore, 140-145° (orto-xilene), si pervenne a risultati soddisfacenti. Talchè: gr. 0,0289 di sostanza spostarono cm^3 7 di aria alla temperatura di 14°,5 ed alla pressione di 764^{mm},5 (corretto 752,2); donde:

	Trovato	Calcolato per $(CH_2O)_3.H_2O$
M =	98,04	108

Ulteriori determinazioni confermarono questo risultato, il quale, se si tiene presente la tendenza della sostanza a dissociarsi, può ritenersi sufficientemente esatto.

Del resto, come sarà esposto innanzi, la formola di questo idrato viene corroborata dalla trasformazione nel cloruro corrispondente, ottenuto per azione dell'acido cloridrico sullo stesso idrato, sospeso nell'acido acetico:

$$CH_2\begin{cases} O-CH_2 . OH \\ O . CH_2 . OH \end{cases} \longrightarrow CH_2\begin{cases} O-CH_2 . Cl \\ O . CH_2 . Cl \end{cases}.$$

Si è voluto determinare la grandezza molecolare anche col metodo crioscopico, servendoci come solvente dagli acidi acetico e formico, dove l'idrato di triossimetilene è poco solubile a tempe-

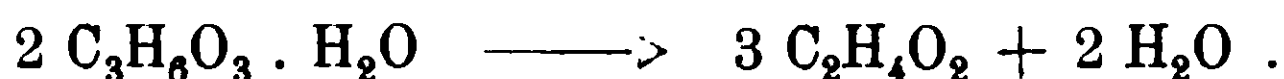
([1]) Gazz. XIV, 140.

ratura ordinaria e si scioglie invece subito con un lieve riscaldamento, senza alcuna apparente decomposizione.

Riassumiamo nel seguente specchietto i risultati ottenuti:

Solvente	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Peso molecolare		
			trovato	calcolato per $C_3H_6O_3.H_2O$	$C_2H_4O_2$
Ac. formico	3,1454	1,50	60, 8	108	60
"	1,4737	0,62	68, 8		
Ac. acetico	1,9704	1,27	60, 5		
"	1,8483	1,20	60,07		

Donde si rileva che l'idrato di triossimetilene, sciogliendosi nei suddetti acidi, subisce una dissociazione tale che permette il passaggio dal composto trimero a quello dimero:

$$2\,C_3H_6O_3\,.\,H_2O \longrightarrow 3\,C_2H_4O_2 + 2\,H_2O\,.$$

Questa dissociazione ci autorizza ad ammettere l'esistenza del *di-ossimetilene* (dimero della formaldeide gassosa) in soluzione negli acidi; di quel dimero che Tollens e Meyer [1] credettero intravedere in soluzione acquosa diluendo una soluzione concentrata di aldeide formica.

Noi abbiamo tentato di separare questo dimero sottoponendone la soluzione formica ad un raffreddamento di -8^0. Si separa difatti in queste condizioni una sostanza bianchissima, amorfa e voluminosa che si raccolse su filtro alla pompa e si lavò fino a che le acque di lavaggio non presentarono alcuna reazione acida; ma dall'insieme delle proprietà ci si convinse che il dimero aveva subito una ulteriore polimerizzazione.

Forse seguendo questa via, si potrà, modificando le condizioni, pervenire all'isolamento di esso o dell'idrato corrispondente, della qual cosa ci riserbiamo di pubblicare in altra nota i risultati che otterremo.

Talchè dai risultati delle nostre esperienze si può concludere:

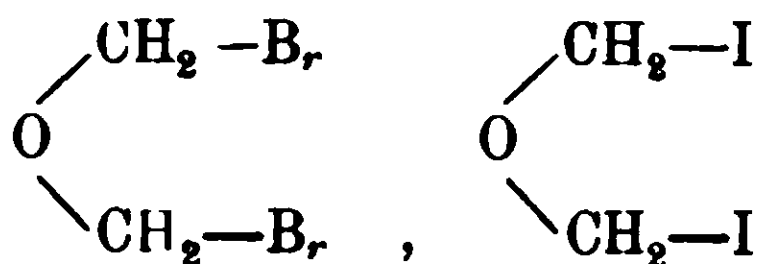
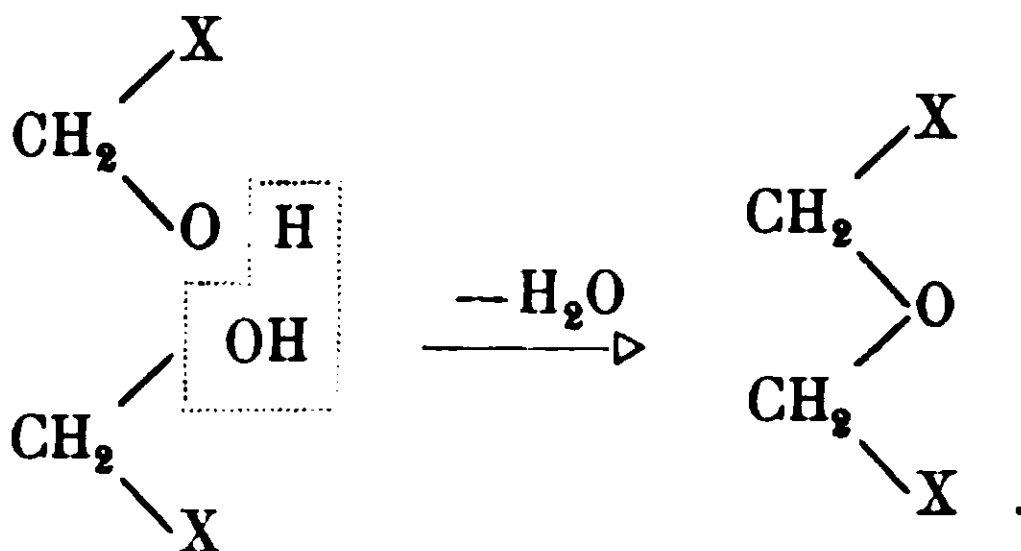
1. La paraformaldeide (triossimetilene del commercio) sciogliendosi nell'acido acetico, si dissocia e conduce all'idrato di triossimetilene (di-ossi-metilale).

[1] Ber. XXI, 1566, 2026, 3503.

2. L'idrado di triossimetilene, in soluzione acetica diluita, genera la diformaldeide.

II.

Azione dell'acido cloridrico sulla para-formaldeide.

Etere dicloro-metilico simmetrico. — Tischtschenko [1] in un suo lavoro sull'azione degl' idracidi gassosi e secchi sulla paraformaldeide descrisse la preparazione e le proprietà dei derivati bromurati e jodurati dell'etere metilico simmetricamente bisostituito:

e ammise che fossero prodotti di disidratazione della metilen-alogenidrina che si sarebbe dovuta formare per l'azione additiva dell'idracido sull'aldeide formica:

Non riuscì però ad isolare bene il composto clorurato corrispondente, l'etere di-clorometilico simmetrico, e ne ammise l'esistenza, sia per analogia cogli altri derivati, sia per la corrispondenza avuta nel punto di ebollizione con lo stesso composto preparato da Regnault [2] mercè l'esposizione alla luce diffusa della miscela di etere metilico e cloro.

[1] Journ. der russ. phys. chem. Gesellsch. 1887 [1]. 464-478.

[2] Ann. 84, 81.

Ripetendo l'esperienza di Tischtschenko, abbiamo potuto modificare le condizioni dell'operazione in modo da rendere facile e spicciativa la preparazione di grandi quantità di composto.

Abbiamo fatto agire l'acido cloridrico anidro, in corrente piuttosto rapida, sulla paraformaldeide, contenuta in una grande storta di vetro immersa in un bagno ad olio riscaldato a 130°; distilla subito un olio limpido, senza colore, il quale però si decompone se viene in contatto con l'umidità atmosferica. Da 50 grammi di triossimetilene commerciale, in meno di due ore, si arrivano a preparare più di 70 grammi di liquido clorurato, insieme ad una discreta quantità di acqua satura di acido cloridrico, che galleggia sul prodotto della reazione. Separata questa con un imbuto a rubinetto, si distilla una volta il prodotto in corrente di acido cloridrico secco; se la corrente gassosa non è molto rapida e si mantiene costante durante tutta l'operazione, il liquido comincia a distillare verso i 60°; ma il termometro presto s'innalza fino a 100° e quasi tutto distilla fra 100° e 106°, eccetto le ultime porzioni per le quali la temperatura s'innalza fino a 170°.

La porzione raccolta fra 100° e 106° si essicca con cloruro di calcio fuso e si ridistilla senza corrente di acido cloridrico, avendo cura però di evitare l'accesso dell'umidità atmosferica nell'interno dell'apparecchio. Le prime porzioni di liquido che distillano, fumano fortemente all'aria; a poco a poco però lo sviluppo dell'idracido diminuisce fino a cessare, ed a questo punto il distillato, che si raccoglie a parte, s'intorbida per la separazione dell'ossimetilene. Si filtra rapidamente, ed il filtrato, sottoposto di nuovo alla distillazione, fornisce un liquido limpido, pesante, senza colore, che bolle tutto fra 104° e 106°; esso fuma all'aria per la spiccata tendenza a perdere acido cloridrico, trasformandosi nell'ossimetilene.

Le determinazioni di cloro si fecero col metodo di Volhard decomponendo il prodotto con acqua addizionata l'acido nitrico. Si ebbe dapprima Cl $^0/_0 = 58,97$, però ridistillando, il percentuale aumentò fino a 60,02 in una prima analisi e 60,03 in un'altra: una terza distillazione condusse a 61,01 per cento. Calcolando per $C_2H_4OCl_2$, risulta Cl $= 61,73$ per cento.

Quantunque vi sia una piccola differenza in meno nel percentuale di cloro ricavato dall'analisi, da attribuirsi alla incompleta decomposizione idrolitica del prodotto, pure non può sorgere alcun

dubbio che nelle condizioni surriferite per azione dell'acido cloridrico sulla paraformaldeide alla temperatura di 130^0, si generi l'etere dicloro-metilico simmetrico, di cui Tischtschenko non potè avere risultati analitici attendibili.

Probabilmente egli non arrivò a purificare bene il prodotto.

La densità del liquido da noi preparato fu determinata colla bilancia di Westphal ed è uguale a 1,322 alla temperatura di 22^0, mentre Butlerow trovò 1,315 a 20^0 (¹).

Metilen-cloridrina. Se il bagno ad olio in cui sta immersa la storta che contiene la paraformaldeide, si riscalda verso 180^0 e si fa più rapida la corrente dell'acido cloridrico, si perviene ugualmente ai due liquidi, di cui il sovrastante è acqua satura di acido cloridrico e il sottostante, se non subisce alcuna disidratazione, sottoposta alla distillazione in corrente di acido cloridrico, fornisce una metà circa di distillato, dal punto di ebollizione 110^0, costituito in massima parte da etere dicloro-metilico simmetrico; una seconda sparuta frazione di liquido che bolle fra 110^0 e 150^0 ed il resto (più della metà del liquido primitivo) passa tutto tra 160^0 e 170^0.

Quest'ultima frazione presenta una instabilità maggiore: col più lieve riscaldamento perde in gran copia l'acido cloridrico e si trasforma nell'ossimetilene; per rettificarlo bisogna che si ridistilli in corrente di acido cloridrico. In queste condizioni bolle quasi tutto a 166^0, eccetto le ultime porzioni che passano sino a 170^0.

Date la instabilità del prodotto e la non trascurabile quantità di acido cloridrico sciolto in esso, non si credette opportuno di tentare alcuna determinazione di cloro.

Si cercò di ridistillare il prodotto nel vuoto od a pressione ordinaria ed in corrente di anidride carbonica, ma sempre ci fu dato osservare un copioso sviluppo di acido cloridrico, seguito da un'abbondante separazione di ossimetilene solido.

Altri tentativi, come quello di tenere per qualche tempo il liquido in essiccatore con idrato potassico, non approdarono a nulla.

Frattanto Lösekann (²) dice che saturando con una corrente di acido cloridrico una soluzione acquosa di formaldeide, si generò un

(¹) Beilstein, 3ª ediz., 1° vol., p. 293.
(²) Chem. Ztg. XIV, 1408 — Ber. XXIV, 196 (c).

olio che galleggiava; e frazionando, le prime porzioni incominciarono a distillare a 25° ed il termometro, salendo gradatamente, si fermò a 65°. La distillazioue venne interrotta appena si ebbe la separazione dell'ossimetilene.

La sostanza primitiva diede un percentuale di 46,2 di acido cloridrico, il distillato il 43,9 per cento ed il residuo il 54,9 %.

L'autore considerò la sostanza, così ottenuta, come alcool monocloro-metilico $Cl . CH_2OH$, e considerò la prima porzione (dal punto di ebollizione 25°) come etere cloro-ossimetilico $Cl . CH_2 . O . CH_2 . OH$ risultante dall'unione di due molecole di aldeide formica con una di acido cloridrico.

Basta rifare l'esperienza e maneggiare per poco questi prodotti, per persuadersi subito che nelle prime porzioni si hanno delle miscele più o meno ricche di acido cloridrico, i cui risultati analitici conducono a formole da potersi rappresentare col seguente schema:

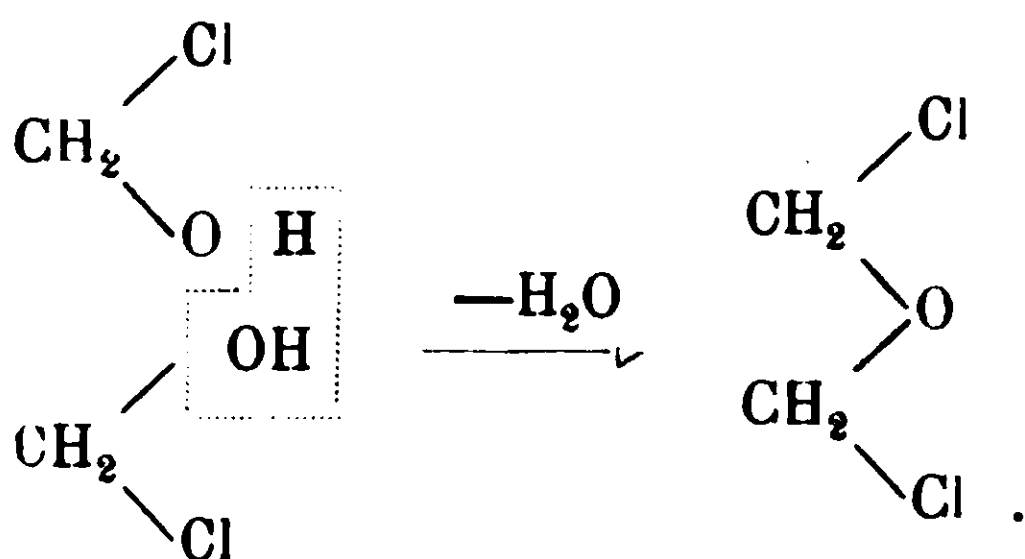
$$(CH_2O)_x . (HCl)_y .$$

Il primo a capirlo deve essere stato lo stesso Lösekann, il quale, in collaborazione con Merkling, negli schiarimenti addotti in un suo brevetto [1], riparla della preparazione dei sudetti prodotti e fermandosi all'alcool monoclorometilico, accenna al metodo seguìto per la purificazione e dice che il suo punto di ebollizione giace tra 160° e 170°.

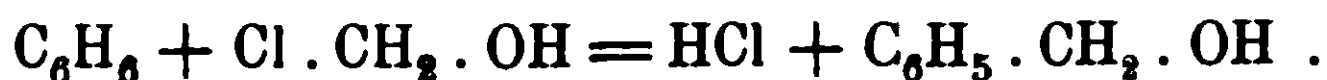
Abbiamo voluto rifare l'esperienza, e realmente siamo pervenuti, distillando frazionatamente in corrente di acido cloridrico, al liquido dal punto di ebollizione 160-170°, il quale, ridistillato, passava quasi tutto a 166°. La porzione di liquido che distillava a temperatura inferiore a 160°, è costituito in massima parte da etere diclorometilico simmetrico. Di etere cloro-ossimetilico non ci fu dato poterne separare alcuna quantità.

Del resto, analizzando il prodotto, che per ragioni che addurremo, dobbiamo ritenere essere l'alcool monocloro-metilico, non abbiamo potuto avere alcun risultato attendibile, in quanto che si perviene sempre a percentuali di cloro inferiori al calcolato 53,38, oscillanti sempre tra 44 e 48.

(1) D. R.-Pat. 57621, cfr. Ber. XXV c. 92.

Si è lavato il prodotto con acqua distillata, eoo soluzione di barite, ma senza risultato. Abbiamo osservato anzi che il prodotto dopo questi lavaggi e susseguente essiccamento con $CaCl_2$, subisce una parziale disidratazione e si trasforma in gran parte nell'etere dicloro-metilico simmetrico di Regnault. Questa trasformazione non solo si effettua col cloruro di calcio, ma anche, e completa, per mezzo dell'acido solforico concentrato; in modo che nel mentre il liquido dapprima bolliva a 166°, dopo il suddetto trattamento, abbassa il punto di ebollizione a 104-106°, effettuandosi l'eliminazione degli elementi di una molecola di acqua tra due molecole di metilen-cloridrina:

Questa trasformazione quantitativa conferma da una parte il fatto che il liquido dal punto di ebollizione 166° è realmente la metilencloridrina, e corrobora d'altra parte l'ipotesi di A. Brochet [1] che per azione del cloro sull'alcool metilico, dapprima si genera l'alcool monocloro-metilico e questo, per l'azione disidratante dell'acido cloridrico, si trasforma nell'ossido di metile diclorurato simmetrico. Sarebbe stato della più alta importanza se il Brochet avesse estese le sue indagini per tentare l'isolamento del prodotto più importante!

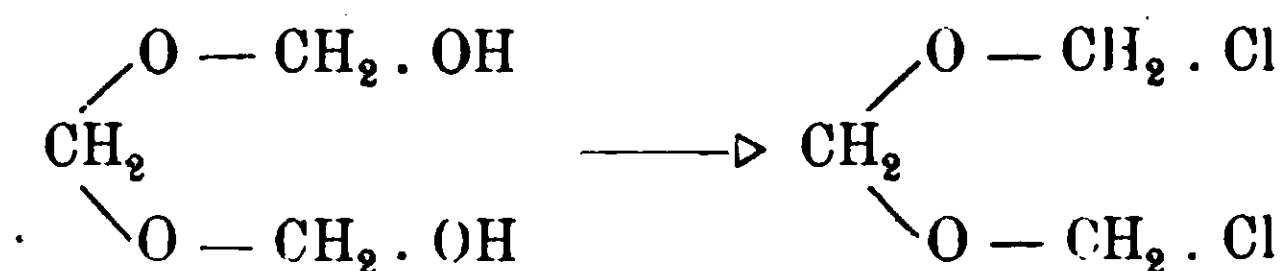
Altra conferma, da non lasciare alcun dubbio sulla formola di questo prodotto, risiede nella possibilità di potere pervenire alla sintesi diretta degli alcoli aromatici per mezzo del cloruro di zinco, con cui si ha:

$$C_6H_6 + Cl . CH_2 . OH = HCl + C_6H_5 . CH_2 . OH \ .$$

Ciò dimostreremo in seguito.

***

[1] Bull. XIII, 681.

Dicloro-metilale-simmetrico o *cloruro di triossimetilene* — Si è dimostrato che per azione dell'acido acetico sul triossimetilene e susseguente trattamento con acqua, si genera l'idrato di triossimetilene, corrispondente all'α-triossimetilene di Pratesi. L'esistenza di questo prodotto che costituisce uno dei primi termini della serie degli idrati del poli-ossimetilene, viene confermata dalla sua trasformazione nel diclorometilalo simmetrico mediante la sostituzione dei due ossidrili rispettivamente con un atomo di cloro:

$$CH_2\begin{cases} O - CH_2 . OH \\ O - CH_2 . OH \end{cases} \longrightarrow CH_2\begin{cases} O - CH_2 . Cl \\ O - CH_2 . Cl \end{cases}$$

A tal fine gr. 50 di paraformaldeide, sospesi in 150 grammi di acido acetico, si scaldano dolcemente con una piccola fiamma per circa mezz'ora sino a completa soluzione. Poscia si distilla e il liquido che passa sino a 110°, del peso di gr. 175, col raffreddamento si converte in una massa bianca gelatinosa che, sottoposta all'azione d'una corrente piuttosto rapida di acido cloridrico gassoso e secco, lo assorbe con sviluppo di calore, trasformando a poco a poco in un liquido mobile, molto rifrangente, fumante e con odore formico irritantissimo.

L'operazione è completa dopo tre giorni ed il liquido risultante pesa gr. 240. Col riscaldamente su bagnomaria si ha dapprima uno sviluppo considerevole di acido cloridrico e quasi subito comincia a distillare un liquido mobilissimo, nel mentre che la colonna termometrica sale gradatamente da 70° a 90°. Seguitando a riscaldare a fuoco diretto, diminuisce sensibilmente lo sviluppo di acido cloridrico e si ricava altro liquido che distilla da 90° a 100°. Col cessare dello sviluppo dell'acido cloridrico, il termometro oscilla fra 102° e 104°, e poco dopo tanto il distillato, quanto il residuo (circa la metà del liquido primitivo) si intorbidano e lasciano separare notevoli quantità di ossimetilene. Per la qual cosa s'interrompe la distillazione e dopo il raffreddamento si sottopone di nuovo all'azione dell'acido cloridrico gassoso sino a saturazione. Si ha così altra quantità di prodotto che distilla sino a 100°.

Questo, riunito alle porzioni precedenti (p. eb. 70-100°) e nuo-

vamente distillato, fornisce, frazionando, un liquido che bolle da 94° a 99° senza decomposizione.

Una determinazione di cloro diede:

$$Cl = 20,85\ \%.$$

Lavato con acqua e seccato con cloruro di calcio, la temperatura di ebollizione s'innalza sino a 102° ed il percentuale di cloro sino a 47,79.

Un nuovo trattamento simile condusse ad un liquido dal punto d'ebollizione 102-104°, il quale diede all'analisi un percentuale di cloro eguale a 48,75, uel mentre che il composto $C_3H_6O_2Cl_2$ richiede 48,96 per cento di cloro.

Con questo metodo il rendimento però è molto esiguo; per cui, dopo varî tentativi, si è preferito il seguente che dà un rendimento dell'80 per cento di prodotto grezzo, e del 30 per cento di cloruro di triossimetilene chimicamente puro.

I 240 grammi di liquido ottenuto per azione dell'acido cloridrico sull'idrato di triossimetilene sospeso nell'acido acetico, vengono versati in filo sottile su 200 grammi di ghiaccio spezzettato. Questo si scioglie tosto per il calore sviluppatosi e, agitando, si raccoglie al fondo del recipiente un olio torbido che separato ed essiccato con cloruro di calcio fuso, si chiarisce a poco a poco dando un liquido limpido, denso; con odore dapprima cloroformico e poscia formico irritantissimo da provocare la lacrimazione.

Il liquido, così ottenuto, presenta una densità di 1,258 (t=21°,5) e fornisce all'analisi un percentuale di cloro che non si trovò mai costante nel prodotto avuto nelle diverse preparazioni: infatti oscilla tra 40 e 45.

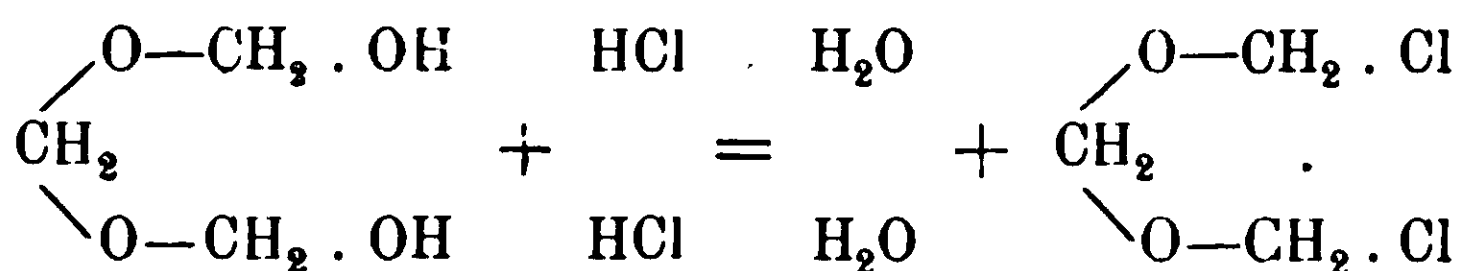
Si perviene al *cloruro di triossimetilene* distillandolo almeno una volta in corrente di acido cloridrico e raccogliendo separatamente la porzione che passa sino a 130°; il resto, circa un terzo, distilla a 166° ed è alcool monocloro-metilico.

La porzione che passa sino a 130°, frazionata, dà un liquido che bolle costantemente a 102-104° e si può distillare nell'atmosfera ordinaria senza alcuna decomposizione, evitando però l'accesso dell'umidità nell'apparecchio.

Si poterono preparare così notevoli quantità di prodotto che alla

temperatura di 22^0 presentò costantemente la densità di 1,264 (Westphal), e fornì all'analisi un percentuale di cloro eguale a 48,79 (calcolato per $C_3H_6O_2Cl_2$: 48,96 per cento).

Quindi senza alcun dubbio il liquido così ottenuto è il *dicloro-triossimetilene* o *dicloro-metilale-simmetrico* e si è generato secondo il seguente schema :

$$CH_2\begin{cases} O-CH_2 . OH \\ O-CH_2 . OH \end{cases} + \begin{matrix} HCl \\ HCl \end{matrix} = \begin{matrix} H_2O \\ H_2O \end{matrix} + CH_2\begin{cases} O-CH_2 . Cl \\ O-CH_2 . Cl \end{cases}$$

La grandezza molecolare fu determinata col metodo crioscopico, adoperando come solvente l'acido acetico. Si ebbero i seguenti risultati :

Concentrazione	Abbass. termometrico	Peso molecolare	
		trovato	calcolato
1,9321	0,52	144,9	145

Questo prodotto fu già ottenuto da A. De Sonay [1] per azione del cloro sul metilale monoclorurato a caldo od al sole, e fu descritto eome liquido senza colore, dal punto di ebollizione 127^0 e dalla densità eguale a 1,4803 ($t = 15^0,9$). — Or siccome per azione del cloro sul metilale si genera oltre a questo, composti tri-e tetra-alogenati, così siamo indotti a pensare che il diclorometilale di De Sonay non fosse sufficientemente puro.

III.

Sintesi.

Sintesi con acetato sodico. — Per avere una diretta dimostrazione della formola di costituzione dei derivati clorurati dell'ossimetilene, abbiamo fatto agire su di essi l'acetato sodico collo scopo di potere studiare le proprietà degli acetati corrispondenti.

(1) Bull. de l'Acad. de Belgique, [3ª], XVI, 629. — Bull. de la Soc. Chim. de Paris, [3ª], XI, 416.

A tal fine, questo sale, fuso da recente, veniva mescolato intimamente col liquido clorurato nella proporzione di due parti in peso di acetato per una parte di liquido, e si riscaldava la miscela per circa un'ora, intorno ai 100°, su bagno di sabbia, avendo cura di evitare l'accesso dell'umidità nel palloncino tubulato. Si distillava poscia a pressione ridotta il prodotto della reazione e si otteneva un liquido senza colore, trasparente, irritante fortemente la mucosa degli occhi fino a produrre la lacrimazione.

Per lo più questi acetati appena vengono in contatto dell' umidità atmosferica, si decompongono con abbondante separazione di ossimetilene.

Nel caso del *dicloro-triossimetilene* non ci fu possibile, nelle differenti condizioni in cui ci si mise, pervenire all'acetato corrispondente; dappoichè, tanto a pressione ordinaria, quanto a pressione ridotta, il prodotto della reazione che dapprima si presenta perfettamente limpido, a poco a poco si altera lasciando separare dalla massa liquida il triossimetilene.

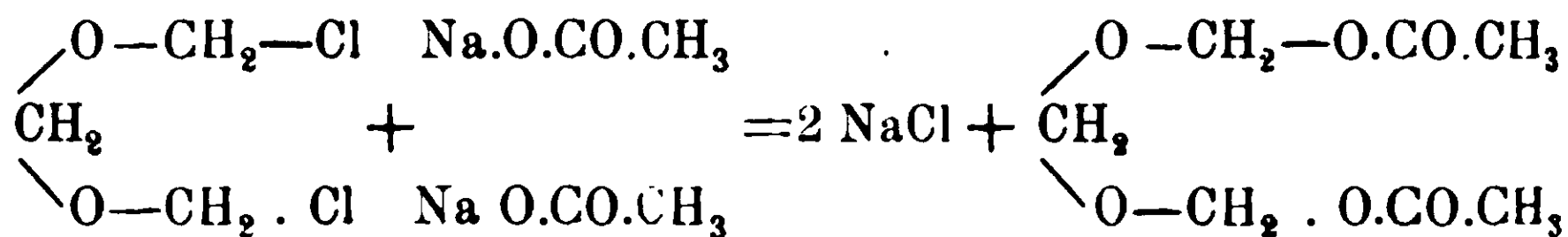
Colla distillazione frazionata si potè isolare un liquido perfettamente limpido e senza colore, dal punto di ebollizione 208-209°, il quale all'analisi diede i seguenti numeri:

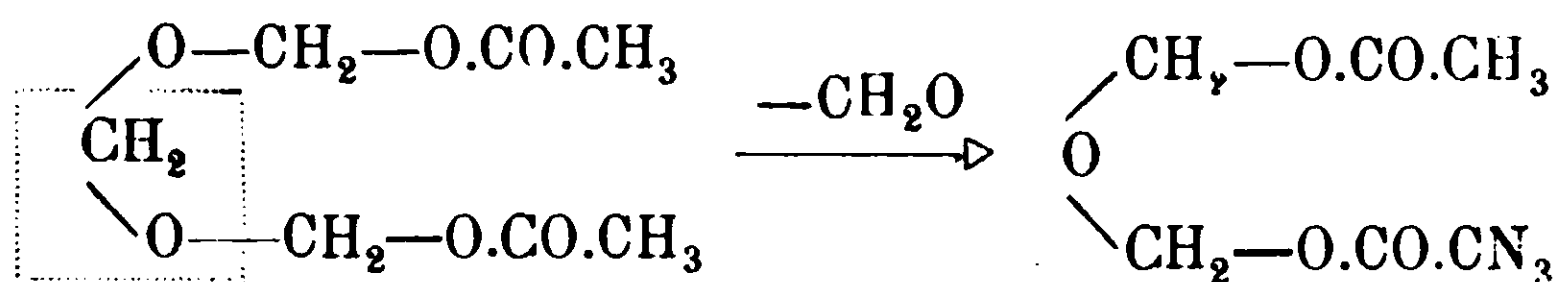
Gr. 0,2666 di sostanza fornirono gr. 0,4341 di anidride carbonica e gr. 0,1503 di acqua.

Donde in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per	
		$C_6H_{10}O_5$	$C_7H_{12}O_6$
C	44,40	44,44	43,75

Per cui il prodotto analizzato non corrisponde all'acetato di triossimetilene che avrebbe dovuto formarsi secondo l'equazione:

$$CH_2\begin{cases}O-CH_2-Cl\\O-CH_2.Cl\end{cases}+\begin{matrix}Na.O.CO.CH_3\\Na\,O.CO.CH_3\end{matrix}=2\,NaCl+CH_2\begin{cases}O-CH_2-O.CO.CH_3\\O-CH_2.O.CO.CH_3\end{cases}$$

ma all'*acetato dell'etere diossi-metilico*, il quale s'è generato in seguito alla eliminazione di una molecola di formaldeide da una di acetato di triossimetilene:

$$CH_2\begin{cases}O-CH_2-O.CO.CH_3\\ O-CH_2-O.CO.CH_3\end{cases} \xrightarrow{-CH_2O} O\begin{cases}CH_2-O.CO.CH_3\\ CH_2-O.CO.CN_3\end{cases}$$

Questa interpretazione trova del resto la sua conferma nell'abbondante separazione di ossimetilene osservata durante l'operazione.

A questo stesso acetato si previene direttamente facendo agire sull'acetato sodico *l'etere di Regnault*. Il liquido che si genera in questa reazione, non lascia depositare affatto ossimetilene e si decompone solo dopo un certo tempo in presenza dell'acqua. Bastò una semplice distillazione per averlo chimicamente puro ed all'analisi:

Gr. 0,2974 di sostanza diedero gr. 0,4836 di anidride carbonica e gr. 0,1666 di acqua.

Donde in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_{10}O_5$
C =	44,34	44,44
H =	6,22	6,17

La grandezza molecolare fu determinata col metodo crioscopico in soluzione benzolica. Si ebbero i seguenti risultati:

Concentraz.	Abbass. term.	Peso molecolare	
		trovato	calcolato
4,5965	1,47	156,34	162
4,3688	1,30	168	

Il prodotto si può conservare a lungo senza che si alteri. È solubile nell'alcool, etere, acido acetico e benzolo; la sua densità è maggiore di quella dell'acqua e in contatto di essa, come s'è detto, solo dopo varî giorni incomincia a decomporsi.

All'*acetato di triossimetilene* si pervenne invece, e con nostra sorpresa, facendo agire l'acetato sodico fuso da recente sulla metilencloridrina. — Il liquido, ottenuto mediante la distillazione a pressione ridotta, fu distillato a pressione ordinaria; le prime porzioni passarono sino a 120° ed erano costituite in gran parte da acido

acetico, come potemmo assicurarci mercè le proprietà caratteristiche; il resto distillò quasi tutto a 245-246°.

Fu lavato sino a reazione neutra dapprima con carbonato sodico e poscia con acqua, seccato con cloruro di calcio e ridistillato. Conservò lo stesso punto di ebollizione ed all'analisi diede i seguenti numeri:

I. Gr. 0,2945 di sostanza fornirono gr. 0,4701 di anidride carbonica e gr. 0,1660 di acqua.

II. Gr. 0,2995 di sostanza fornirono gr. 0,4802 di anidride carbonica e gr. 0,1692 di acqua.

III. Gr. 0,3654 di sostanza fornirono gr. 0,5846 di anidride carbonica e gr. 0,2040 di acqua.

Donde in 100 parti:

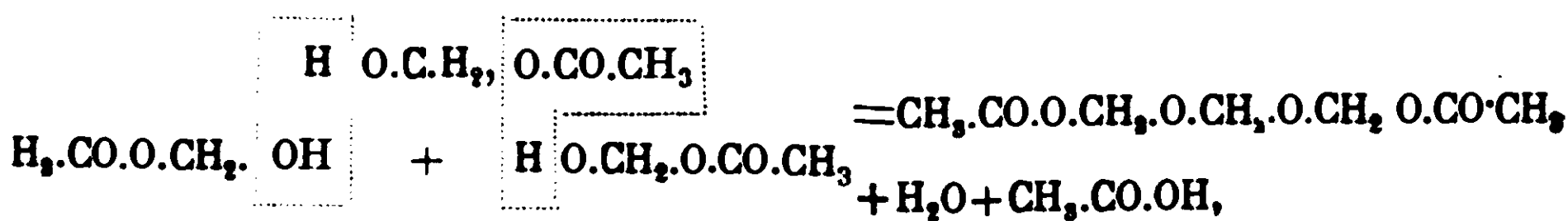
	Trovato			Calcolato per $C_7H_{12}O_8$
	I.	II.	III.	
C =	43,53	43,72	43,63	43,75
H =	6,26	6,27	6,20	6,25.

Questa sostanza, a differenza dell'acetato dell'etere diossimetilico, è solubile nell'acqua. Cogli altri solventi ordinari presenta eguale comportamento.

Se ne determinò la grandezza molecolare pure col metodo crioscopico in soluzione benzolica, e si ebbe:

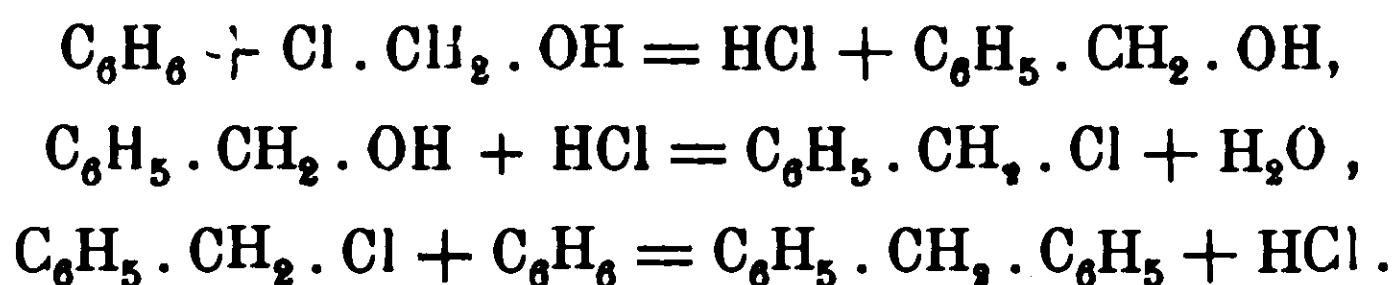
Concentrazione	Abbass. termometrico	Peso molecolare	
		trovato	calcolato
5,5557	1,45	191,57	192

Talchè possiamo inferire che non ci è stato possibile isolare la metilen-mono-acetina, a causa della sua grande instabilità e per la tendenza a trasformarsi nell'acetato di diossi-metilale:

$$\begin{matrix} & H & O.C.H_2, & O.CO.CH_3 & \\ H_3.CO.O.CH_2. & OH & + & H\ O.CH_2.O.CO.CH_3 & \end{matrix} = CH_3.CO.O.CH_2.O.CH_2.O.CH_2\ O.CO\cdot CH_3 + H_2O + CH_3.CO.OH,$$

il quale d'altra parte non potè essere ottenuto nelle condizioni descritte, per la tendenza a perdere, nell'atto in cui si genera, gli elementi di una molecola di aldeide formica che si separa polimerizzandosi; l'acetato che presenta un massimo di stabilità invece è quello corrispondente all'etere di Regnault.

Sintesi col cloruro d'alluminio. — Col fine precipuo di sostituire in quosti derivati alogenati del mono-, bi-, tri-ossimetilene, l'alogeno con un alfile, si cercò di trar profitto del metodo di Friedel e Crafts limitandoci all'impiego del benzolo.

Diremo subito che non si riuscì allo scopo, dappoicchè per quante precauzioni si prendessero e si mutassero le condizioni dell'esperienza, non si pervenne che al difenil-metano. Probabilmente il cloruro d'alluminio reagisce così energicamente da condurre, nel caso della metilen-cloridrina, alle seguenti tre fasi successive:

$$C_6H_6 + Cl \,.\, CH_2 \,.\, OH = HCl + C_6H_5 \,.\, CH_2 \,.\, OH,$$
$$C_6H_5 \,.\, CH_2 \,.\, OH + HCl = C_6H_5 \,.\, CH_2 \,.\, Cl + H_2O\,,$$
$$C_6H_5 \,.\, CH_2 \,.\, Cl + C_6H_6 = C_6H_5 \,.\, CH_2 \,.\, C_6H_5 + HCl\,.$$

Che la reazione proceda così lo dimostra il fatto che adoperando in seguito il cloruro di zinco e la quantità calcolata di benzolo e di metilen-cloridrina, si perviene al cloruro di benzile.

Del resto questa reazione è sufficiente a provare che il liquido dal punto di ebollizione 166°, ottenuto per azione dell'acido cloridrico sulla para-formaldeide, scaldata a 180°, è realmente l'alcool cloro-metilico, il quale può condurre pure alla sintesi diretta degli alcooli primarî della serie aromatica.

In quanto al comportamento dell'etere di Regnault e del cloruro di triossimetilene, diremo che ci condussero alla sintesi del difenil-metano insieme ad altre sostanze, le quali, non costituendo la parte principale della reazione, non furono studiate.

Cloruro di triossimetilene. — Per mezzo di un imbuto a rubinetto si fecero gocciolare lentamente gr. 12 di cloruro di triossimetilene su gr. 100 di benzolo anidro, in presenza di gr. 50 di cloruro di alluminio ridotto in polvere. Il tutto si manteneva freddo con acqua

e ghiaccio. La reazione procedette regolarmente e ad ogni goccia di liquido clorurato che si mescolava al benzolo, succedeva uno sviluppo regolare di acido cloridrico, mentre il liquido assumeva un colore rosso cupo che si faceva sempre più intenso. Quando s'era aggiunta circa la metà del cloruro, la reazione era così viva, che ogni goccia di esso produceva un lieve sibilo.

Cessato lo sviluppo dell'acido, si procedette alla decomposizione con acqua; si raccolse tosto alla superficie un olio, che separato e lavoto reiterate volte con acqua, fu reso anidro con cloruro di calcio e sottoposto alla distillazione.

Le prime porzioni, costituite in gran parte da benzolo, passarono da 80° a 100°, poi la temperatura s'innalzò gradatamente fino a 250° e da questa temperatura fino a 300° distillò la maggior parte del liquido.

Al disopra di 300° il prodotto solidificava lungo il tubo adduttore e si dovette smettere la distillazione, non rimanendo altro nel palloncino che non resina vischiosa, con odore irritante o disaggradevole.

Il liquido passato fra 250° e 300°, separato da un po' di sostanza solida che lasciò depositare col raffreddamento, ridistillò quasi tutto a 255-260°. Riscaldato con sodio metallico, fornì un liquido mobile, senza colore, con odoro piacevole, che bolliva costantemente a 258-59°,

All'analisi diede numeri che concordarono con la formola $C_{13}H_{12}$.

Gr. 0,2014 di sostanza fornirono gr. 0,6860 di anidride carbonica e gr. 1351 di acqua.

Donde in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{12}$
C =	92,89	92,85
H =	7,45	7,14

Si ripetè più volte l'esperienza cambiando le condizioni dell'operazione, sia aggiungendo il diclorotriossimetilene e il cloruro d'alluminio a piccole porzioni, insieme o separatamente in eccesso di benzolo, sia anche introducendo il cloruro d'alluminio sulla miscela di benzolo e prodotto clorurato, ma si ottenne costantemente lo stesso liquido dal punto di ebollizione 258-259°.

Per dimostrare come il composto fosse il difenil-metano, si sottopose all'ossidazione con la miscela cromica. Si ebbe così il benzofenone che senza ulteriore purificazione si sciolse nell' alcool e si trattò a caldo con fenil-idrazina. Si separò subito l' idrazone corrispondente, che, cristallizzato una sola volta dall' alcool, si fuse a 137°.

***

Impiegando l'etere di Regnault o la metilen-cloridrina, si pervenne parimenti al difenil-metano.

Nè risultato migliore si ebbe adoperando la quantità calcolata di benzolo sciolto nel solfuro di carbonio. Infatti, si sciolsero gr. 30 di metilen-cloridrina e gr. 36 di benzolo, in gr. 200 di solfuro di carbonio. Versando a poco per volta il cloruro d' alluminio e riscaldando leggermente su bagnomaria, si ebbe uno sviluppo lento e continuo di acido cloridrico. Quando per una nuova aggiunta di cloruro di alluminio non si ebbe più sviluppo gassoso, si decompose il tutto con acqua; si separò il solfuro di carbonio ed essiccato con cloruro di calcio, venne distillato.

Non fornì che del benzolo e della resina di consistenza vischiosa e con odore irritante.

***

Sintesi col cloruro di zinco. — Abbiamo creduto conveniente limitare le nostre indagini alla condensazione con la metilen-cloridrina col duplice scopo di addurre una nuova conferma alla sua funzione di alcool metilico monoclorurato e di potere pervenire direttamonte alla sintesi degli alcooli aromatici partendo dagli idrocarburi.

Ci si è riusciti sostituendo il cloruro di zinco al cloruro di alluminio e adoperando la quantità calcolata di idrocarburo sciolto nel solturo di carbonio.

Se invece come solvente si fa uso dello stesso idrocarburo, e nel caso nostro del benzolo, allora si perverrà esclusivamente al difenil-metano e con eccellente rendimento.

Crediamo superfluo descrivere l' andamento dell' esperienza che permette la preparazione di buona quantità di difenil-metano in

brevissimo tempo; accenneremo solamente al metodo da noi seguito per conseguire la sintesi del cloruro di benzile che equivale a quella dell'alcool benzilico.

Si sciolsero le quantità calcolate di benzolo e metilen-cloridrina in una grande quantità di solfuro di carbonio. L'aggiunta di cloruro di zinco, fuso da recente, a freddo non produsse reazione alcuna, ma riscaldando su bagnomaria incominciò presto uno sviluppo lento e regolare di acido cloridrico.

Ogni qualvolta questo cessava, si aggiungeva nuovo cloruro di zinco e così di seguito fino a metterne la quantità calcolata.

Lo sviluppo di acido cloridrico durò per un tempo piuttosto lungo; appena cessato, si versò il prodotto della reazione in filo sottile nell'acqua.

Il solfuro di carbonio separato ed essiccato, venne sottoposto alla distillazione. Poscia che passò tutto il solvente, la temperatura s'innalzò rapidamente al 170° e circa la metà di liquido distillò fra 170° e 180°. Da questo punto il termometro s'innalzò sempre e verso la fine salì fin sopra 300°. La porzione distillata fra 180° e 300° era esigua e non ce ne occupammo; invece si ridistillò la porzione che passò dapprima fra 170° e 180°: diede un bel liquido clorurato, il quale bollì tutto a 176°; siccome però lasciava svolgere a temperatura ordinaria fumi di acido cloridrico, venne tenuto per due giorni nel vuoto sull'idrato potassico.

Se ne determinò il cloro decomponendo coll'ossido di calcio e dosando col metodo di Volhard.

Si ebbe per 100:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_5.CH_2.Cl$
Cl =	28,21	28,06

***

Sintesi con polvere di zinco. — Allo stesso risultato si perviene se invece di cloruro di zinco si aggiunge a poco alla volta dello zinco in polvere alla miscela di benzolo e metilen-cloridrina. Si osserva un sensibile sviluppo di calore e nel contempo il liquido assume una colorazione rosea. Se ora si sottopone la miscela ad una lenta corrente di acido cloridrico gassoso e secco, dapprima

s'avverte un notevole sviluppo di calore e poscia ha luogo una viva reazione per la quale insieme allo sviluppo gassoso si osserva la ebollizione del liquido.

In questo caso il prodotto principale, quasi esclusivo, della reazione è il difenil-metano, e il rendimento sorpassa quello avuto con cloruro di zinco.

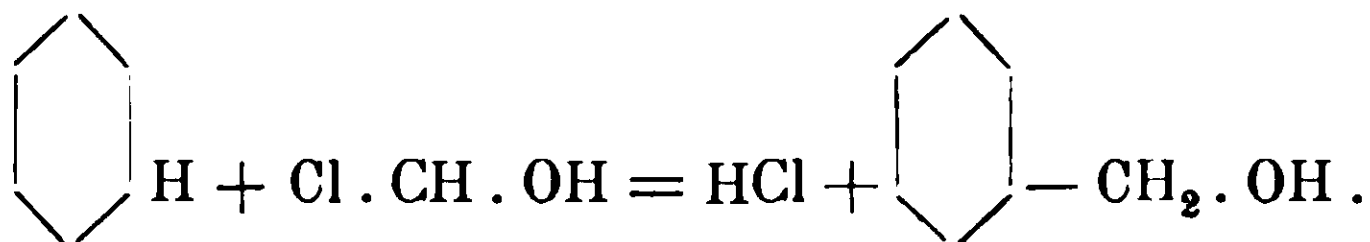
Se però durante la saturazione con acido cloridrico, si raffredda esternamente con acqua e ghiaccio, si avverte, è vero, uno svilnppo di calore, ma non ha luogo alcuna reazione viva. In questo caso, decomponendo il prodotto della reazione con acqua ed estraendo con etere, abbiamo ottenuto il *cloruro di benzile* che purificato col metodo suddetto, ci ha fornito all'analisi i seguenti dati:

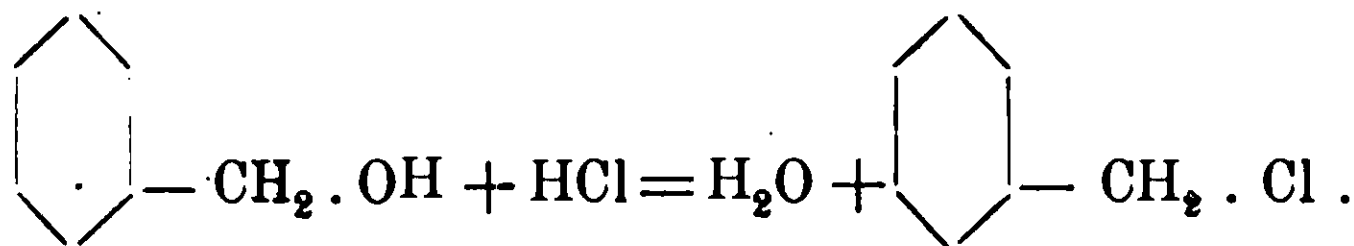
Gr. 0,2676 di sostanza diedero gr. 0,6530 di anidride carbonica e gr. 0,1460 di acqua.

Donde in 100 parti:

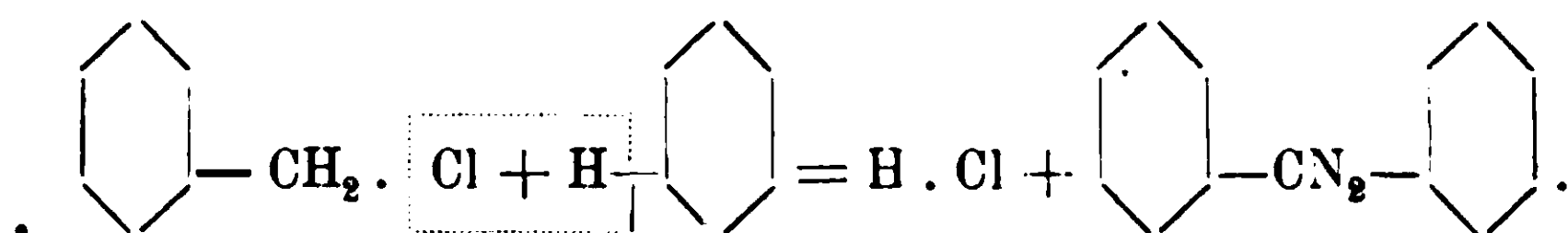
	Trovato	Calcolato per $C_6H_5 . CH_2 . Cl$
C =	66,54	66,40
H =	6,06	5,53 .

Talchè, variando per poco le condizioni, si può dire che con questo metodo si arriva ora al cloruro di benzile ed ora al difenilmetano; non solo, ma siamo autorizzati a pensare che in questa reazione dapprima avviene la condensazione tra la metilen-cloridrina e il benzolo secondo il seguente schema:

$$\bigcirc H + Cl . CH . OH = HCl + \bigcirc - CH_2 . OH .$$

E in seguito, per azione dell'acido cloridrico, si abbia:

$$\bigcirc - CH_2 . OH + HCl = H_2O + \bigcirc - CH_2 . Cl .$$

Il cloruro di benzile poi in queste condizioni, e se non si evita la forte elevazione di temperatura nella reazione, dà luogo ad una

seconda condensazione e genera il difenil-metano:

$$C_6H_5 - CH_2 . \boxed{Cl + H} - C_6H_5 = H . Cl + C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5 .$$

Che realmente si formi dapprima l' alcool benzilico l' abbiamo potuto provare adoperando la quantità calcolata di benzolo sciolto nel solfuro di carbonio.

In questo caso però si genera un prodotto solforato secondario con odore agliaceo disaggradevole che si separa durante il trattamento con acqua della polvere di zinco. Di questo prodotto bianco cristallino e del suo modo di genesi ci riserviamo di fare studi ulteriori.

Nel solfuro di carbonio rimane in soluzione un liquido che colla distillazione frazionata passò a 200° e che non potè essere purificato ulteriormente per la sua esiguità. Era però dell'alcool benzilico: infatti, ossidato con acido nitrico, si trasformò nell'aldeide benzoica riconosciuta subito mercè le sue proprietà caratteristiche.

Da quanto è stato esposto possiamo quindi inferire che per mezzo della metilen-cloridrina si può effettuare la sintesi diretta degli alcooli primari aromatici.

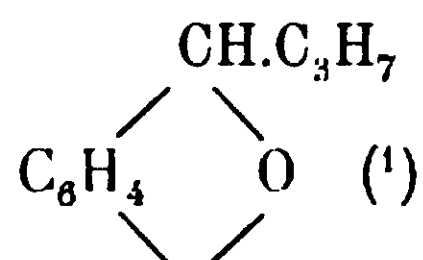
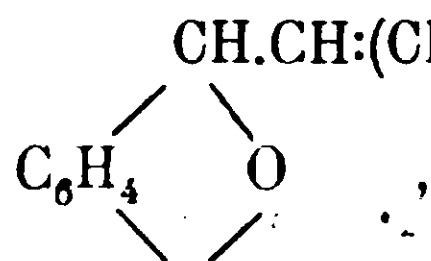
Pubblicheremo fra breve i risultati di altre esperienze in corso.

Istituto Chimico della R. Università di Catania. Agosto 1898.

Intorno all'azione del joduro isopropilico sull'anidride ftalica in presenza di polvere di zinco e alla depurazione della propilftalide;

nota di PIETRO GUCCI.

(*Giunta il 28 ottobre 1898*).

Dopo aver trovato che nella reazione fra il joduro propilico, l'anidride ftalica e lo zinco in polvere, si formava, come prodotto volatile col vapor d'acqua, la propilftalide

allo scopo precipuo di ottenere analogamente l'isopropiliftalide

ho ripetuto il lavoro sostituendo al joduro propilico normale il joduro d'isopropile ed ho messo gli ingredienti nelle stesse proporzioni e nelle stesse quantità.

Ora, mentre col joduro propilico la reazione era assai lenta al calore del bagnomaria, come già indicai, col joduro isopropilico invece ho sempre osservato che s'inizia verso 60° e poi, accelerandosi progressivamente con notevole riscaldamento, diviene tumultuosa ed in breve finisce. Anche in questo caso sempre si sono svolti gas infiammabili, si è condensato nelle bolle ad acido solforico un liquido di odor di petrolio ed è rimasto, come residuo, una massa bruno-verdognola cavernosa e friabilissima a freddo. Questo residuo però, distillato coll'acqua, mi ha sempre fornito un

(1) Rendic. Lincei, vol. VII, 1° sem., serie V, fasc. 7°. Gazz. Chim. It., t. XXVIII. parte I, 1898.

olio giallo chiaro e di un odore che accennava appena a quello dell'esseuza di sedano.

Per ogni preparazione fatta con 20 grammi di anidride ftalica, 50 di zinco e 50 di joduro ho ricavato, in media, tre grammi di prodotto facendo sul distillato acquoso le solite estrazioni coll'etere e scaldando poi il residuo etereo fino a 150° nel vuoto.

Ho provato a moderare la reazione con un accurato raffreddamento in modo da farla durare anche dieci ore, come pure a distillare coll'acqua il prodotto della reazione stessa precedentemente separato dallo zinco coll'etere anidro, come feci per la propilftalide, ma il resultato m'è parso sempre lo stesso.

L'olio, comunque ottenuto, cominciava a distillare, sotto la pressione di 730 mm., verso 280° decomponendosi però con notevole sviluppo di propilene e separazione di anidride ftalica; e il più passava a 282-284° lasciando un residuo bruno semisolido.

Lo sviluppo del propilene cessava a 140-138°.

L'anidride ftalica si separava in tal quantità da ostruire il refrigerante.

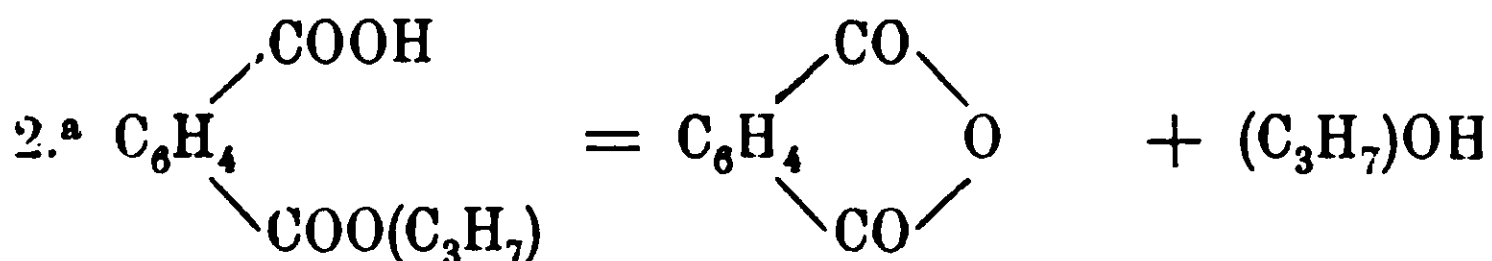
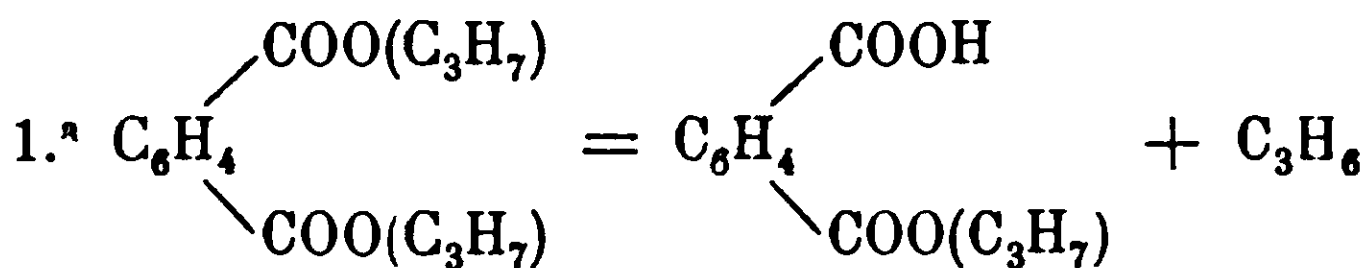
Il propilene fu raccolto nell'acqua di bromo e il bromuro formatosi, lavato con acqua alcalina per soda e seccato col cloruro calcico di recente fusione, distillò tutto a 140,5-142° (B 738, t 23°). Il bromuro di propilene ordinario (bibromo. 1. 2. propano) secondo Zender, (1) bolle a 141°,6 corretto. E l'anidride ftalica, separata dall'olio che l'imbeveva spremendola alla pompa e lavandola coll'etere anidro, si fondeva sui 129°, si sublimava nel modo caratteristico e colla resorcina dava la fluoresceina.

Ora, dietro il fatto che l'etere ftalico manoetilico preparato da Michael (2) si scinde colla distillazione in alcool e anidride ftalica, ritenni che la suaccennata decomposizione del mio prodotto potesse deporre per la presenza di uno ftalato neutro propilico il quale si sarebbe decomposto in due fasi:

(1) Ann. 214, 175.

(2) Amer. chim. Journ. I, 413.
Beilstein 1896, vol. II. p. 1793.

$$1.^a \quad C_6H_4\begin{cases}COO(C_3H_7)\\COO(C_3H_7)\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}COOH\\COO(C_3H_7)\end{cases} + C_3H_6$$

$$2.^a \quad C_6H_4\begin{cases}COOH\\COO(C_3H_7)\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O + (C_3H_7)OH$$

e così sottoposi alla saponificazione il prodotto di altre preparazioni dopo averlo distillato alla pressione di 160 mm. alla quale era passato tutto fra 226-236^0 e senza apparente decomposizione. A tale scopo gr. 4.1 di olio furono messi in un palloncino tubolato e munito di refrigerante con circa gr. 8 di soda all' alcool e un peco d' acqua da scogliere la soda a circa 100^0 e poi fu mantenuto il palloncino in un bagno salato e bollente, finchè distillò liquido alcoolico.

Il distillato, dopo essiccamento con barite, fu sottoposto ad altra distillazione: passò tutto quanto a 81-81^0,5 (B 735, t 24^0,5), pesava gr. 1,1 ed aveva spiccatissimo l'odore dell'alcool isopropilico.

L'alcool isopropilico secondo Brühl (1) bolle a 82^0,85 corr.

Tutto quest' alcool, per applicarvi il metodo di V. Meyer e J. Loscher (2) rivolto alla diagnosi dei radicali alcoolici primari, secondari e terziari, fu trattato con jodio e fosforo, e il joduro risultante, dopo che fu distillato, lavato con acqua alcalina per soda e disseccato col cloruro calcico, presentò il p. di eboll. a 88-88^0,5 (B 737, t 22^0), e pesava gr. 2,5 (quant. calcol. gr. 3,1).

Il joduro isopropilico, secondo Brühl (3), bolle a 88,6-88^0,9 a 737.2 mm.

Gr. 0,3 di tale joduro furono sottoposti alla distillazione con gr. 0,6 di nitrito d'argento secco e triturato con egual volume di sabbia silica. Il distillato fu sbattuto colla soluzione di nitrito potassico nella liscivia di potassa e poi vi fu aggiunto l' acido solforico diluito fino a reazione acida. Si manifestò la colorazione azzurra, che non si alterò alcalizzando con potassa e passò del

(1) Ann. 203, 12.
(2) Ann. 180, 139.
(3) Ann. 203, 15.

tutto nel cloroformio con cui il liquido fu agitato. Ripetei la reazione con gr. 0,5 di joduro e gr. 1,0 di nitrito e, precisamonte come avveniva agli autori citati quando impiegavano tale quantita di joduro isopropilico, si separò il *propilpseudonitrolo* in goccioline intensamente azzurre che col raffreddamento si solidificarono.

L'alcool distillato in seguito alla saponificazione era dunque alcool isopropilico.

Il residuo della saponificazione fu sciolto nell'acqua e poi agitato in un separatore con etere il quale, evaporato, lasciò una piccolissima quantità d'olio giallastro assai denso di un odore aromatico indefinito e che non dette mai cristalli. Ciò fatto, acidulai il liquido alcalino con acido cloridrico, che vi produsse un abbondante precipitato bianco, e poi vi aggiunsi carbonato sodico in eccesso; così restò isolata, in goccioline oleose, l'isopropilftalide (?) la quale, separata per distillazione dall'etere, con cui era stata estratta a più riprese, e poi seccata nel vuoto in presenza d'acido solforico, pesava gr. 0,4 e mandava, stropicciandola fra le dita. un netto e ben marcato odore di sedano.

Il liqnido alcalino, da cui fu estratta questa ftalide, venne acidulato di nuovo con acido cloridrico e agitato ripetutamente coll'etere, il quale lasciò come residuo una massa solida cristallina con un poco di materia gialla oleosa. Non vi avvertii presenza di acidi volatili.

Questo residuo, seccato nel vuoto sull'acido solforico, pesava gr. 2,8. Era naturale ammettere che contenesse acido ftalico ed infatti tracce di esso ne davano la reazione colla resorcina, quindi lo misi in digestione nel cloroformio in cui, come è noto, l'acido ftalico è insolubile (mezzo di separazione dell'acido ftalico dall'acido benzoico [1]): si sciolse agevolmente la materia oleosa ed una parte di quella solida restando gr. 1,5 di acido ftalico in polvere cristallina bianchissima. Esso mi fornì l'anidride fusibile verso 129° e con tutti gli altri suoi caratteri.

Il soluto cloroformico fu tirato a secco ed il residuo, che era formato da una massa cristallina alquanto imbevuta di quella solita materia gialla oleosa, fu fatto digerire nella benzina dopo che ebbi trovato sciogliersi facilmente con essa la materia oleosa ed

(1) Zincke, Breuer. Ann. 226, 53.

appena quella cristallizzata. Restarono così gr. 0,9 di cristalli affatto scolorati, fondenti a 120-121° e solubili nel carbonato sodico con sviluppo di CO_2.

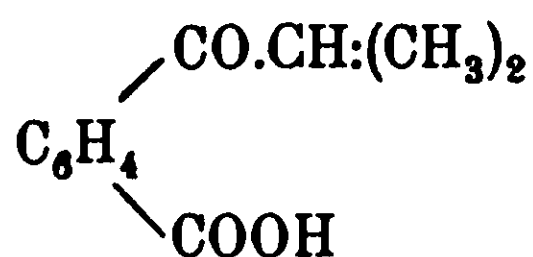
Quest' acido col riscaldamento dava fumi bianchi provocanti la tosse come fa l'acido benzoico, sottoposto alla sublimazione a 110-120° produceva una velatura bianca sull'imbuto sovrapposto; e il sublimato presentava, press' a poco, lo stesso punto di fusione. Fatto cristallizzare nell'etere dettè cristalli, per lo più multipli, affatto scolati e con ripetute cristallizzazioni in tale solvente il suo p. di fus. s'inalzò fino a 121,5-122°.

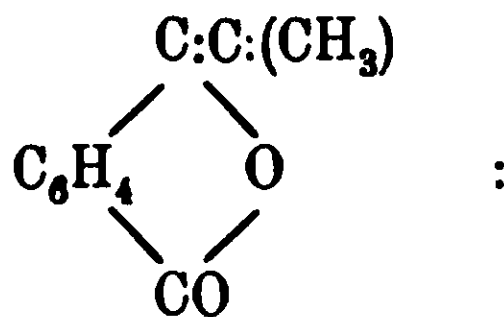
Fra gli acidi registrati con tali p. di fusione non ne rinvenni alcuno cui corrispondessero i suoi caratteri e le sue proprietà, perciò lo sottoposi all'analisi elementare, e ne ricavai esattamente la formula $C_{11}H_{12}O_3$:

Gr. 0,2717 di sostanza (p. fus. 121,5-122°), seccata a 100°, fornirono gr. 0,6838 di CO_2 e gr. 0,1540 di H_2O.

	Calcolato per $C_{11}H_{12}O_3$	Trovato
C %	68,75	68,65
H	6,25	6,29

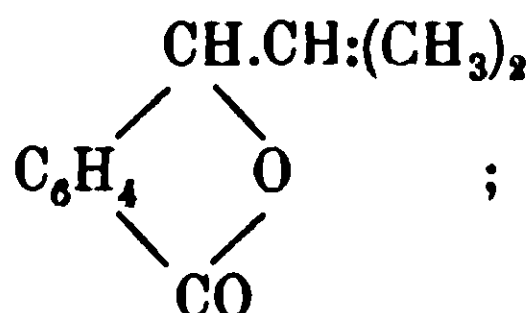
E l'acido isobutirrilbenzoico, o benzoilisopropilortocarbonico

$$C_6H_4\begin{cases} CO.CH:(CH_3)_2 \\ COOH \end{cases}$$

già ottenuto da Roser ([1]) facendo bollire colla potassa l' isopropilidenftalide

$$C_6H_4\begin{cases} C:C:(CH_3) \\ \quad\quad\;\; \diagdown O \\ CO \diagup \end{cases}$$:

difatti come quello cristallizzava nell'acqua in laminette miste ad aghi fondenti a 120-121°.

([1]) Ber. 17, 2777.

Ho notato che tracce d'acido cloridrico rendono più bella la cristallizzazione, e proprio come dice Roser; e al Roser stesso si vede essere verificata questa condizione avendo fatto egli cristallizzare nell'acqua l'acido separato per mezzo dell' acido cloridrico dal rispettivo sale potassico. Però i campioni che, depurati coll' etere, avevano raggiunto il punto di fusione più alto, lo conservavano dopo la cristallizzazione nell'acqua.

Come l' acido di Roser anche il mio, riducendolo in soluzione potassica coll' amalgama di sodio e poi acidulando con acido cloridrico, fornì l'olio volatile col vapor d'acqua, che, secondo Roser stesso, sarebbe l'isopropilftalide

e il rendimento fu molto vicino a quello calcolato per la formula $C_{11}H_{12}O_2$; infatti da gr. 0,85 d'acido ricavai, agitando con etere il distillato acquoso ecc. tant'olio che scaldato, si può dire fino a peso costante, verso 110^0 nel vuoto, pesava gr. 0,63 mentre la quantità teorica sarebbe gr. 0,72.

Quest'olio, come fecero notare Ciamician e Silber [1] per l'isopropilftalide di Roser, possiede un odore che ricorda quello dell' essenza di sedano.

Quanto poi alla ftalide, all' isopropilftalide (?), ottenuta da me nel modo descritto, fu riunita a quella di altre preparazioni, in tutto gr. 1,4 e dopo averla disseccata in soluzione eterea col cloruro di calcio e scaldata poi verso 150^0 nel vuoto, venne distillata alla pressione di 160 mm. Non si manifestarono fenomeni di scomposizione. Distillata una seconda volta alla stessa pressione, alcune gocce passarono verso 225^0 e il resto, un grammo circa, distillò regolarmente a 225-229^0. Il distillato era color paglierino, ma le prime porzioni sembrarono affatto scolorate.

La frazione raccolta a 225-229^0 dette all' analisi elementare i seguenti resultati:

[1] Rend Lincei, vol. VI, 1° sem., serie V, pag. 372.

Gr. 0,1548 di sostanza fornirono gr. 0,4252 di CO_2 e gr. 0,1005 di H_2O.

	Calcolato per $C_{11}H_{12}O_2$	Trovato
C %	75,00	74,90
H	6.82	7,21

La propilftalide pure da me ottenuta, come già descrissi (v. prima nota citata) e appositamente depurata applicandole il metodo servitomi a isolare quest'altro prodotto [1] bolliva, sotto eguale pressione, a temperatura più alta: di circa due grammi, dopo una prima distillazione, alcune gocce passarono a 228-230° e il resto distillò regolarmente a 230-234° come olio scolorato che all'analisi elementare fornì resultati molto concordanti colla formula $C_{11}H_{12}O_2$:

Gr. 0,2418 di sostanza dettero gr. 0,6640 di CO_2 e gr. 0,1490 di H_2O corrispondenti a 74,89 % di C e a 6,84 % di H.

Tali distillazioni furono fatte con apparecchini espressamente costruiti e coll'uso di un termometro Baudin a bulbo piccolissimo, per cui, malgrado la scarsità dei materiali distillati, volendo dar valore alla differenza osservata nel punto d'ebollizione fra le due sostanze, si potrebbero riguardare esse stesso come corpi isomerici; e per la loro origine si sarebbe in accordo colla regola generale che i composti a catene normali bollono a temperatura più elevata dei rispettivi isomeri. Cosicchè la ftalide ottenuta coll'impiego del joduro isopropilico potrebbe essere veramente l' isopropilftalide e allora le spetterebbe la formula che Roser assegnò al prodotto di riduzione surricordato del suo acido isobutirrilbenzoico; e con esso parrebbe che corrispondesse anche nel punto d'ebollizione: infatti nn grammo, poco più, d'olio che potei preparare riducendo l'acido isobutirrilbenzoico da me ottenuto, dopo che fu distillato una volta presentò il punto di ebollizione a 225-228° alla pressione di 160 mm.

[1] In tale depurazione estrassi una certa quantità di quelle solite materie oleose giallastre di odore aromatico indefinito, e gr. 0,15 di acido ftalico; ed esso si trovava probabilmente allo stato d'etere propilico poichè nel riscaldamento a 110° colla soda distillò qualche goccia di liquido scolorato con odore spiritoso simile a quello dell'alcool propilico. Mi converrà studiare quest'etere per vedere se possa aver preso parte alla separazione dell'anidride ftalica quando la propilftalide veniva distillata alla pressione atmosferica che era di 735 mm. corr. (v. la mia nota sulla propilftalide).

Faccio ora osservare che Ciamician e Silber (1) hanno manifestato, in certo qual modo, i loro dubbi sulla verità della formula che, come ripeto, Roser assegnò al prodotto di riduzione del suo acido isobutirrilbenzoico; quindi io non mi vorrei impegnare a pronunziarmi definitivamente sulla natura della ftalide da me ottenuta finchè non me ne sia procurata una quantità maggiore, cosa che non ho potuto fare fin'ora a causa del costo elevatissimo che viene a raggiungere tale sostanza.

Siena, Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Ottobre 1898.

Sugli equilibrii nei sistemi di due e di tre componenti con una fase liquida;

nota di GIUSEPPE BRUNI.

(*Giunta li 11 dicembre 1898*).

Io mi sono proposto come scopo del presente lavoro di confrontare l'andamento dei fenomeni di saturazione (congelamento o solubilità) delle miscele binarie ai corrispondenti fenomeni d'equilibrio delle miscele ternarie. Questo studio verrà limitato alle miscele che contengono una ed una sola fase liquida. (Gli equilibrii nei sistemi binarii e ternarii con due fasi liquide possibili vennero studiati a fondo sopratutti da F. A. H. Schreinemakers (2).

Per raggiungere lo scopo da me prefisso occorre confrontare fra loro l'andamento dei fenomeni in miscele binarie e ternarie che realizzino equilibrii dello stesso ordine.

Per la classificazione degli equilibrii eterogenei si può ricorrere alla *regola della fase* di Willard Gibbs la quale ci fornisce " *uno schema a cui debbono esser subordinati gli equilibri eterogenei completi* „ ed " *è atta a servire come una guida sicura nello studio dei singoli casi.* „ (3).

(1) Lincei, V. indic. data.
Gazz. Chim. It. parte I, fasc. VI, pag 447.

(2) Zeitschr. f. physik. Chemie XXII, 93, 515; XIII, 417, 648; XXV, 805, 543; XXVI, 237; XXVII, 95.

(3) Così definisce la regola della fase W. Nernst (Theoretische Chemie, 2e aufl., pag. 563).

Secondo questa regola saranno dello stesso ordine, e quindi fra di loro confrontabili sistemi che — per miscele di n sostanze — constino di n, $n + 1$, od $n + 2$ fasi. Esaminiamo partitamente questi tre casi.

Il primo (n fasi) ci è dato nelle miscele binarie da sistemi di 2 fasi: miscela liquida, e vapore: quindi da miscele non sature rispetto ad alcuno dei componenti; per le miscele ternarie da sistemi di 3 fasi: miscela liquida, vapore ed una fase solida, cioè da sistemi saturi rispetto ad uno solo dei componenti. Entrambi questi sistemi sono in quello stato che Gibbs chiama di equilibrio eterogeneo incompleto. Essi possono cioè esistere — restando costante la temperatura — sotto diverse pressioni; e parimenti — restando costante la pressione — a diverse temperatare; a queste alterazioni di temperatura o di pressione sono naturalmente associate corrispondenti alterazioni nella composizione delle diverse fasi. Se si usa delle solite rappresentazioni grafiche, designando su uno degli assi coordinati le temperature, e sull' altro o sugli altri in un modo qualunque la composizione della miscela liquida, i luoghi d'esistenza di tali sistemi sono superfici.

Il secondo caso ($n + 1$ fasi) ci è dato nelle miscele binarie da sistemi di tre fasi: miscela liquida, vapore, ed una fase solida; nelle miscele ternarie da sistemi di quattro fasi: miscela liquida, vapore, e due fasi solide. Questi sistemi di $n + 1$ fasi per n sostanze godono di un equilibrio eterogeneo completo. Cioè essi possono esistere ad una data temperatura sotto un'unica pressione, e parimenti ad una pressione data corrisponde per essi una temperatura unica. Ad ogni determinata temperatura ed alla relativa pressiono corrisponde per ogni sostanza in ogni singola fase un'unica concentrazione. I luoghi d'esistenza di tali sistemi sono curve, le quali per le miscele binarie sono curve di saturazione (congelamento o solubilità); per le miscele ternarie curve crioidratiche.

Il terzo caso ($n + 2$ fasi) è fornito nelle miscele binarie da sistemi di 4 fasi: miscela liquida, vapore, e due fasi solide; nelle

579). L'eminente chimico ammonisce però con piena ragione che non si deve (come hanno fatto recentemente alcuni chimici) esagerare l'importanza ed il significato della regola della fase, fino al segno di farne il punto di vista unico per lo stadio degli equilibrii chimici. Infatti p. es. sulla classe più numerosa degli equilibri eterogenei, quella degli equilibrii incompleti, la regola della fase non dice nulla o quasi.

miscele ternarie da sistemi di 5 fasi; miscela liquida, vapore, e tre fasi solide. Uno stato d' equilibrio in sistemi così costituiti può esistere solo sotto condizioni unicamente determinate di temperatura e di pressione e solo per rapporti fissi fra lo concentrazioni delle singole fasi. Luoghi d' esistenza di tali sistemi sono punti multipli o di passaggio; cioè rispettivamente punti crioidratici binarii e punti crioidratici ternarii.

Abbiamo così veduto che ai fenomeni di saturazione (congelamento ò solubilità) delle miscele binarie corrispondono nello stesso ordine d' equilibrio i fenomeni crioidratici delle miscele ternarie. Fra questi dovrà dunque essere eseguito il confronto.

Per ottenere tale confronto nel modo più semplice sarà necessario considerare dapprima i fenomeni d'equilibrio in una miscela binaria qualunque, e confrontarli con quelli corrispondenti di una miscela ternaria ottenuta aggiungendo ai due primitivi componenti una terza sostanza che non si combini con essi nè sia con essi isomorfa.

Quanto all'andamento dei fenomeni di saturazione (congelamento o solubilità) nelle miscele binarie si possono distinguere quatto casi principali :

I. *I due componenti non dànno un composto d' addizione, nè sono fra loro isomorfi.*

II. *I due componenti dànno un composto d'addizione che al punto di congelamento si separa senza decomposizione.*

III. *I due componenti dànno un composto d'addizione che si separa con decomposizione.*

IV. *I due componenti sono fra loro isomorfi.*

Una classificazione di questo genere si trova per la prima volta nei noti lavori di Bakknis Roozeboom [1]. In essa manca però il 4° caso.

Io studierò partitamente l'andamento dei fenomeni di saturazione in ognuno di questi casi di miscele binarie, considerando successivamente l'andamento dei fenomeni crioidratici nella corrispondente miscela ternaria ottenuta nel modo sopra descritto.

Lo studio dei fenomeni crioidratici nelle miscele ternarie venne finora limitato quasi esclusivamente al caso delle soluzioni di due

[1] Cfr. Kuriloff. Zeitschr. f. physik Chemie, XXV, 419.

sali in acqua. La teoria generale di tali fenomeni si deve ad F. A. H. Schreinemakers [1] il quale formulò le regole che tali fenomeni seguono secondo che i due sali formino o no un sale doppio, e secondo che tale sale doppio sia stabile od instabile; cioè per le miscele ternarie corrispondenti ai casi I, II e III delle miscele binarie. In un mio precedente lavoro [2] ho studiato il caso in cui i due sali sciolti in acqua siano fra di loro isomorfi, cioè ho considerato le miscele ternarie corrispondenti al caso IV delle miscele binarie.

Per quanto sia evidente che le considerazioni ora dette possano estendersi a tutte le miscele ternarie senza eccezione, mancano però finora quasi completamente le esperienze a tale riguardo. Negli ultimi tempi veramente Kuriloff [3] studiò a fondo i fenomeni di equilibrio nelle miscele ternarie di benzolo, acido picrico, e β.naftolo. Tale sistema non corrisponde però in tutto alle condizioni poste di sopra, poichè l'acido picrico, si combina tanto col benzolo che con il β.naftolo, dando col primo un prodotto d'addizione instabile, e col secondo uno stabile. Ciò complica i fenomeni, e rende più difficile il trarre da questi interessanti lavori conclusioni generali nel senso da me desiderato. Io ho quindi eseguito alcune esperienze per verificare su varie miscele ternarie di sostanze organiche le regole già trovate da Schreinemakers e da me. Queste esperienze da cui risultarono sempre verificate le suddette regole, vengono più sotto riferite. Esporrò brevemente le principali considerazioni teoriche che da queste e dalle già note esperienze si possono dedurre.

Per rendere più chiaro il confronto fra gli equilibri nei sistemi binarii e ternarii userò la seguente rappresentazione grafica. Per le miscele binarie il sistema di rappresentazione (fig. 1). Sull'asse delle ascisse sono indicate le concentrazioni riferite a 100 molecole della miscela, sull'asse delle ordinate sono espresse le temperature. Il sistema adottato per le miscele ternarie (fig. 2) è analogo [4]. Sull'asse delle ascisse viene indicato il rapporto in cui si trovano fra di loro i numeri delle molecole dei due componenti primitivi.

[1] Zeitschr. f. physik Chemie, XVII, 73.
[2] Gazz. chim. ital. 1897, I, 549.
[3] Zeitschr. f. physik Chemie, XXIII, 673; XXIV, 441, 697; XXV, 419.
[4] Cfr. Meyerhoffer Monatshefte, f. Chemie XIV, 177.

indipendentemente dal terzo componente che viene considerato come solvente. Sull'asse delle ordinate vengono sempre indicate le temperature.

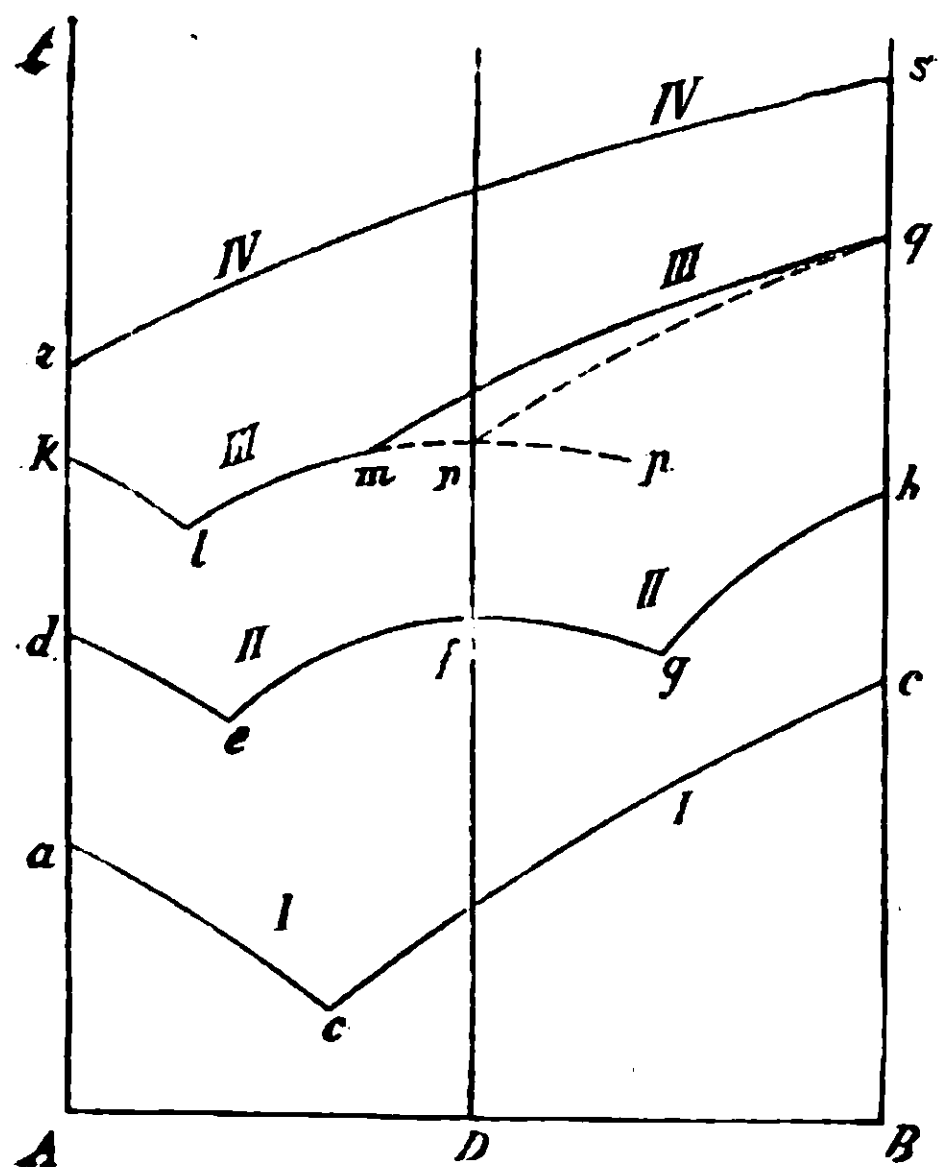
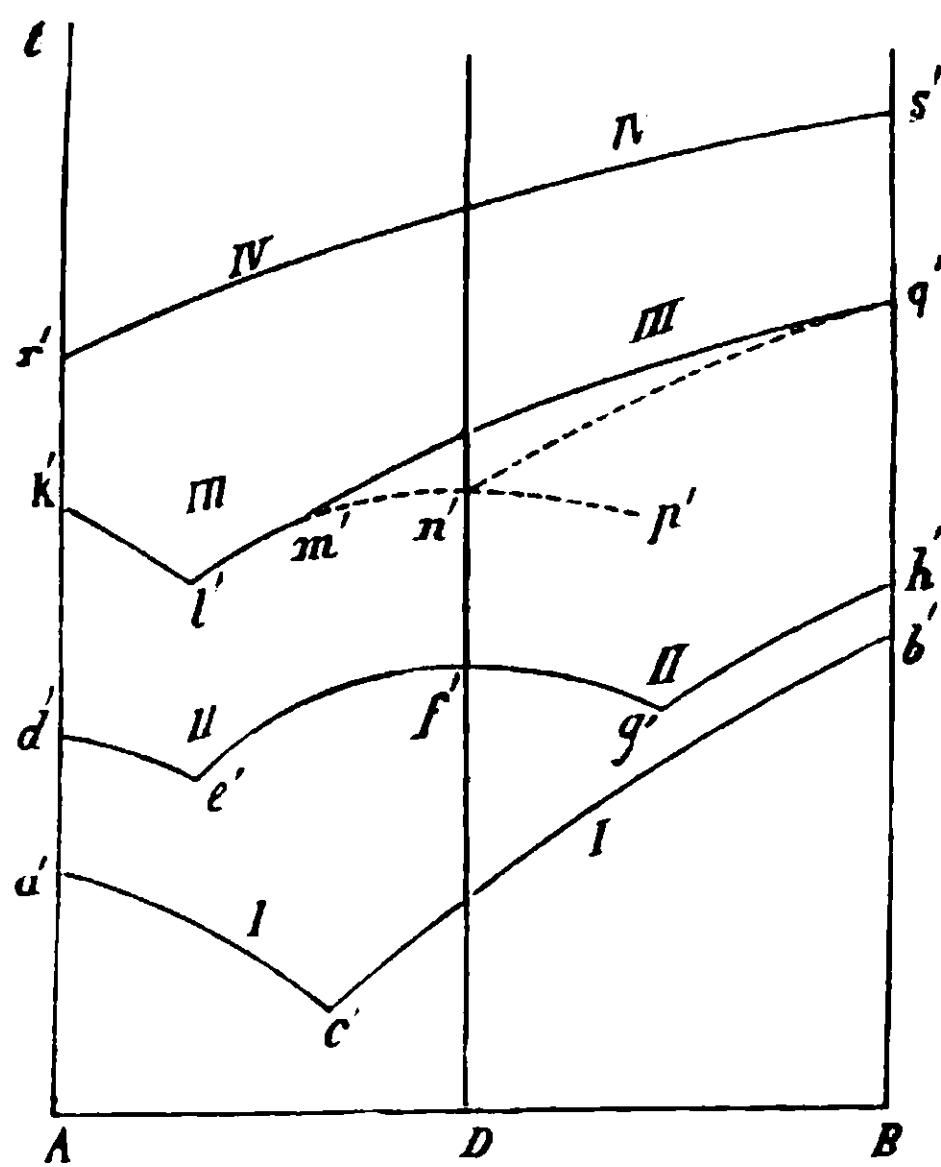



Fig. 1. Fig. 2.

Caso I. *Sistemi i cui componenti non si combinano, nè sono fra loro isomorfi.*

L'andamento dei fenomeni nei sistemi binarii di questa categoria è assai noto. Siano A e B i due componenti. La curva d'equilibrio (fig. 1, I) consta di due rami i quali partendo da *a* e da *b*, punti di congolamento rispettivamente di A e di B vanno a riunirsi nel punto crioidratico *c*. Questi due rami sono curve di saturazione, cioè curve di congelamento o di solubilità.

Dalle teorie ora generalmente ammesse si deduce facilmente che la distinzione fra solvente e sostanza sciolta è puramente arbitraria (essa ha un significato solo nelle soluzioni diluite) e, per conseguenza, che i fenomeni di congelamento e di solubilità sono del tutto identici.

Tale concetto non è però ancora ammesso da tutti i cultori della chimica fisica. Così W. D. Bancroft ancora recemente [1] chiama

(1) Journal of phisical Chemistry, I, 137.

questo un grave errore, e sostiene che esiste una differenza fra le due serie di fenomeni. Questo autore non cita veramente alcun solido argomento nè teorico nè sperimentale in appoggio di questa tesi tanto in contraddizione colle moderne vedute.

L'opinione dei più autorevoli scrittori è assolutamente contraria a quella di Bancroft. W. Istwald nel riferire sopra questo lavoro (¹) fa giustamente osservare come con tal modo di rappresentare i fenomeni si vada incontro almeno a gravi complicazioni che non sussistono per chi ammetta il concetto dell'identità fra i fenomeni di congelamento e di solubilità. Tale concetto si trova infatti accettato ed esposto nel modo più esplicito nei trattati più riputati e moderni (²).

Non è quindi il caso di riportare qui tutti gli argomenti che militano in sostegno di questa opinione tanto più che essi vennero da me già diffusamente esposti in un precedente lavoro (³). In questo si trovano inoltre brevemente citati tutti i numerosi lavori eseguiti sui fenomeni d'equilibrio delle miscele binarie di questo tipo.

Passiamo ora alle miscele ternarie in cui oltre ad A e B entra un terzo componente C che considereremo come solvente. Avremo (fig. 2, 1) i due punti *a'* e *b'* che saranno rispettivamente i punti crioidratici delle soluzioni di A in C, e di B in C; di qui partiranno le due curve crioidratiche che si incontreranno in *c'* punto crioidratico ternario. A questo punto *c'* corrisponderà una temperatura più bassa di quella corrispondente ad *a'* e *b'*. Questo andamento venne dimostrato teoricamente da Schreinemakers (l. c.) e sperimentalmente da lui stesso e da Mazzotto (⁴). Esso venne da me verificato studiando le soluzioni in benzolo di naftalina e difenilammina, le cui miscele binarie erano state studiate da Roloff (⁵). Io operavo così: anzitutto preparavo le soluzioni crioidratiche semplici di naftalina e di difenilammina in benzolo; quindi partendo dalla soluzione crioidratica al fondo della quale erano

(¹) Zeitschr f. physik Chemie, XXIV, 191.
(²) van't Hoff. Vorlesungen üb. theoret. u. physik Chemie, pag. 26.
Nernst. Theoretische Chemie, 2ᵉ aufl., pag. 458, 459.
(³) Gazz. chim. ital. 1897, I, 481.
(⁴) Rendic. dell'Istituto Lombardo, XXIII, 545, 633.
(⁵) Zeitschr. f. physik Chemie, XVII, 325.

presenti i cristalli indisciolti, aggiungere quantità crescenti dell'altro componente fino ad avere una soluzione satura dei due, e ad ottenere così la temperatura corrispondente al punto crioidratico doppio. Ecco i risultati:

Benzolo gr.	Difenilammina gr.	Naftalina gr.	Temp. di congel
I.			
11,50	—	—	+ 5°,9
„	0,4356	—	+ 4, 9
„	1,1246	—	+ 3, 1
„	2,6415	—	— 0, 7
„	soluz. satura	—	— 4, 0
„	„	1,064	— 7, 3
„	„	1,876	— 9, 7
„	„	soluz. satura	— 12, 8
II.			
12,65	—	—	+ 5°,9
„	—	soluz. satura	— 3, 25
„	1,355	„	— 6, 3
„	2,920	„	— 9, 7
„	soluz. satura	„	— 12, 8

Dalle curve di congelamento si possono dedurre approssimativamente per le soluzioni crioidratiche semplici le seguenti concentrazioni:

per la soluzione crioidratica di naftalina in benzolo: $C = 25,46$
„ „ „ „ di difenilammina „ „ : $C = 34,78$

Per la naftalina si usò la curva di congelamento trovata da

Beckmann [1]. Non ritenni necessario di determinare esattamente queste concentrazioni, nè quella della soluzione crioidratica doppia, poichè bastava al mio scopo di esaminare l'andamento della curva d'equiliquio.

Riassumiamo ora e confrontiamo l'andamento dei fenomeni nelle miscele binarie e ternarie. (Indichiamo con L e con V rispettivamente la miscela liquida ed il vapore).

Nei sistemi binarii si ha:		**Nei sistemi ternarii si ha**:	
il punto *a*, la curva *ac*	colle fasi: A, L, V	il punto *a'*, la curva *a'c'*	colle fasi: A, C, L, V.
il punto *e*	» » A, B, L, V.	il punto *c'*	» » A, B, C, L, V.
la curva *bc*, il punto *b*	» » B, L, V.	la curva *b'c'*, il punto *b'*	» » B, C, L, V.

Si vede il parallelismo perfetto fra l'andamento degli equilibrii nei sistemi binarii ed in quelli ternarii. Solamente in questi ultimi vi è sempre presente in più come fase solida il terzo componente C.

Per maggior chiarezza potremo riferirci p. es. al caso speciale sopra esaminato delle miscele binarie e ternarie di benzolo, naftalina e difenilammina e riassumere i risultati nel quadro seguente. (I dati relativi ai sistemi binarii sono tolti dal lavoro di Roloff (l. c.).

	Temper.	Fasi solide		Temper.	Fasi solide
punto *a*	+ 52°,6	difenilammina	punto *a'*	— 4°,0	benzolo, difenilammina
curva *ac*	—	difenilammina	curva *a'c'*	—	benzolo, difenilammina
punto *e*	+ 32, 45	difenilammina, naftalina	punto *c'*	— 12, 8	benzolo, difenilammina, naftalin
curva *bc*	—	naftalina	curva *b'c'*	—	benzolo, naftalina
punto *b*	+ 79, 5	naftalina	punto *b'*	— 3, 25	benzolo, naftalina

[1] Zeitschr, f. physik Chemie, II, 713.

Caso II. *Sistemi di cui due componenti dànno un composto d'addizione stabile.*

L'andamento degli equilibrii nei sistemi di due componenti formanti un composto d'addizione, che al punto di congelamento si separa senza decomposizione è rappresentato dalla curva II della fig. 1. In essa l'ordinata elevata dal punto D esprime la composizione del composto d'addizione. I dųe punti *d* ed *h* rappresentano i punti di congelamento di A e di B, il puuto *f* quello del composto d'addizione che designeremo con D. La curva d'equilibrio consterà dei tre rami *de*, *efg*, *gh* rappresentanti soluzioni rispettivamente sature riguardo ad A, D, B. Le duo prime si incontrano in *e*, le due ultime in *g* punti crioidratici. Il punto *f* rappresenta in questa curva un punto di massimo, poichè i seguenti *fe* ed *fg* rappresentano il variare delle temperature di congelamento di D per l'aggiunta di un eccesso di uno o dell'altro componente. La curva presenta quindi due punti di minimo (*e*, *g*) ed un punto di massimo (*f*). Come tipi di questa categoria possono citarsi i sistemi di trifenilmetano e benzolo, di acido picrico e β.naftolo studiati da Kuriloff (l. c.).

L'andamento suddescritto mostrano anche le miscele di p.cloronitrobenzolo e p.bibromobenzolo studiate recentemente da Pawlewski [1]. Il punto di massimo corrisponde ad una miscela in cui i due componenti si trovano in un rapporto che non si scosta di troppo dalle proporzioni equimolecolari. L'affermare che tale andamento sia dovuto alla formazione di un composto d'addizione, potrebbe sembrare arrischiato, tanto più se si considera l'altro fatto pure osservato da Pawlewski (l. c.) che le miscele di m.cloronitrobenzolo, e m.bibromobenzolo seguono l'andamento normale. Però come dall'esame della curva di equilibrio si possa — ove in essa si presentino dei punti di massimo — dedurre l'esistenza di composti di una composizione identica a quella delle miscele che ai punti di massimo corrispondono, venne mostrato da Bakkuis Roozeboom; (vedi sotto) e Nernst addita questa come una delle più brillanti applicazioni delle moderne teorie [2].

(1) Berichte XXX, 2805.

(2) Theoretische Chemie, 2e aufl., pag. 578.

Quando i due componenti si combinino in diversi rapporti dando origine a diversi composti, la curva potrà constare d'un numero corrispondente di rami, e presenterà tanti punti di massimo (i punti di congelamento dei singoli composti) ed i relativi punti di minimo (crioidratici).

L'esempio più caratteristico e meglio studiato di miscele di tal genere è dato dalle soluzioni di $Fe_2 Cl_6$ in acqua, che furono oggetto delle ricerche di Bakkuis Roozeboom [1]. Il cloruro ferrico forma con l'acqua quattro differenti idrati: $Fe_2Cl_6 + 12 H_2O$, $Fe_2Cl_6 + 7 H_2O$, $Fe_2Cl_6 + 5 H_2O$, $Fe_2Cl_6 + 4 H_2O$; due di questi vennero scoperti da Roozeboom in seguito all'esame della curva di solubilità, ed alla presenza in essa dei corrispondenti punti di massimo. La curva d'equilibrio di questo sistema consta di sei rami che sono curve di saturazione, rispettivamente riguardo al ghiaccio, ad ognuno dei quattro idrati solidi ed al sale anidro. Vi sono per conseguenza quattro punti di massimo che corrispondono esattamente alla composizione molecolare dei quattro idrati suaccennati, mentre i punti di minimo corrispondono a rapporti puramente casuali.

Un andamento simile a quello ora descritto presentano ad es. le miscele di fenolo e di trimetilcarbinolo studiate da Paternò e Montemartini [2] e da Paternò ed Ampola [3], per quanto i punti di massimo non corrispondono perfettamente a rapporti molecolari.

Dal fin qui detto risulta una volta di più l'erroneità del concetto che dominò per molti anni nella scienza, che cioè il punto minimo di congelamento delle miscele corrispondesse a miscugli in cui i componenti si trovassero in rapporti molecolari, e che fece riguardare i crioidrati e le leghe eutectiche come sorta di combinazioni. Qui si vede invece che quando i due componenti d'una miscela si combinano fra di loro, ai relativi rapporti molecolari corrispondono dei punti di massimo anzichè dei punti di minimo nella curva di congelamento.

Dobbiamo ora considerare i sistemi ternarii corrispondenti, cioè quelli in cui dei tre componenti A, B e C, i primi due diano un

(1) Zeitschr. f. physik. Chemie, X, 477; XV, 147, 588.
(2) Gazz. chim. ital., 1894, II, 208.
(3) Gazz. chim. ital., 1897, I, 481.

composto d'addizione D, che dalle sue soluzioni in C si separi alla temperatura crioidratica senza decomposizione.

Anche qui l'andamento dei fenomeni è analogo (fig. 2, II). Ai tre punti di congelamento delle miscele binarie corrispondono i tre punti *d'*, *f'*, *g'*, punti crioidratici delle soluzioni di A, D e B in C. La curva d'equilibrio (crioidratica) consta ancora dei tre rami *d'e'*, *e'f'g'*, *g'h'*, che si incontrano in *e'* e *g'* punti crioidratici doppi; *f'* e punto di massimo; *e'* e *g'* punto di minimo. Ciò venne dimostrato teoricamente da Schreinemakers (l. c.) e verificato, per soluzioni in acqua di due sali che formino un sale doppio stabile da Schreinemakers stesso, da Meyerhoffer [1] e da me [2].

Io ho verificato inoltre questo andamento pel caso delle miscele di acido picrico e β.naftolo usando come solvente il bromuro d'etilene. Le miscele binarie erano state, come fu sopra accennato, studiate da Kuriloff. Come è noto l'acido picrico ed il β.naftolo si uniscono in rapporti molecolari dando un picrato d'addizione [3] che in soluzione è dissociato nei suoi componenti, ma cristallizza indecomposto dalle soluzioni sature.

Anche qui come nel caso I preparai prima le soluzioni crioidratiche semplici in bromuro d'etilene rispettivamente dell'acido picrico, del β.naftolo e del picrato; partendo poscia da queste aggiunsi alle due prime quantità crescenti del picrato fino a giungere alle soluzioni crioidratiche doppie; e partendo da quelle del picrato aggiunsi in un'esperienza acido picrico, ed in un'altra β.naftolo pure fino a giungere alle relative relazioni crioitidratiche doppie. Ecco i risultati:

(1) Monatshefte f. Chemie, XIV, 177.
(2) Gazz. chim. ital., 1897, I, 549.
(3) Gazz. chim. ital., 1888, 505.

Bromuro d'etilene gr.	β.Naftolo gr.	Picrato gr.	Temp. di congel.
I.			
20,44	—	—	10°,20
"	0,0723	—	10, 02
"	0,1797	—	9, 74
"	soluz. satura	—	9, 41
"	"	0,0348	9, 37
"	"	soluz. satura	9, 32
II.			
22,61	—	—	10°,20
"	—	0,0358	10, 10
"	—	0,0729	9, 99
"	—	0,2010	9, 85
"	—	soluz. satura	9, 75
"	0,0957	"	9, 41
"	soluz. satura	"	9, 32
III.			
21,67	—	—	10°,20
"	0,0596	—	9, 98
"	0,1184	—	9, 76
"	soluz. satura	—	9, 04
"	"	0,0351	9, 00
"	"	soluz. satura	8, 89
IV.			
22,68	—	—	10°,20
"	—	soluz. satura	9, 75
"	0,0426	"	9, 70
"	0,0861	"	9, 65
"	soluz. satura	"	8, 89

Per le soluzioni crioidratiche semplici possono calcolarsi approssimativamente le seguenti concentrazioni:

per le soluzioni di acido picrico	:	C = 1,51
" " " " β.naftolo	:	C = 1,45
" " " " picrato di β.naftolo	:	C = 0,73

Anche qui bastandomi di seguire l' andamento delle curve non ritenni necessario determinare esattamente queste concentrazioni e quelle delle soluzioni crioidratiche multiple.

Riassumendo, e confrontando il comportamento delle miscele binarie e di quelle ternarie avremo:

Nelle miscele binarie:		**Nelle miscele ternarie:**	
il punto *d* / la curva *de*	colle fasi: A, L, V.	il punto *d'* / la curva *d'e'*	colle fasi: A, C, L, V.
il punto *e*	» » A, D, L, V.	il punto *e'*	» » A, D, C, L, V.
la curva *efg* / il punto *f*	» » D, L, V.	la curva *e'f'g'* / il punto *f'*	» » D, C, L, V.
il punto *g*	» » B, D, L, V.	il punto *g'*	» » B, D, C, L, V.
la curva *gh* / il punto *h*	» » B, L, V.	la curva *g'h'* / il punto *h'*	» » B, C, L, V.

È evidente qui pure il parallelismo fra le due serie di equilibrii. Fra ogni sistema ed il corrispondente sistema ternario vi è sempre e solamente la differenza della presenza del terzo componente C come fase solida.

Ci riferiremo anche qui al caso speciale su esaminato delle miscele di bromuro d' etilene, β.naftolo ed acido picrico, e potremo riassumere i dati nel seguente quadro:

Sistemi binarii			Sistemi ternarii		
	Temper.	Fasi solide		Temper.	Fasi solide
pupto d	122°,2	acido picrieo	punto d'	9°,41	bromuro d' etilene, acido picrico
ourva de	—	aoido piorioo	curva $d'e'$	—	brumuro d' etilene, acido picrico
punto e	111, 0	aoido picrico, picrato	punto e'	9, 32	bromuro d' etilene, acido piorico, picrato
ourva efg	—	pierato	eurva $e'f'g'$	—	bromuro d'etilene, picrato
punto f	157, 0	piorato	punto f'	9, 75	bromuro d'etilene, picrato
punto g	116, 0	picrato, β.naftolo	punto g'	8, 89	bromuro d' etilene, β.naftolo, picrato
ourva gh	—	β.naftolo	curva $g'h'$	—	bromuro d'etilene, β.naftolo
punto h	121, 0	β.naftolo	punto h'	9, 04	bromuro d'etilene, β.naftolo

Caso l'I. *Sistemi di cui due componenti dànno un composto d'addizione instabile.*

Entrano in questa categoria i sistemi di cui due componenti dànno un composto d'addizione che non può separarsi dalle miscele liqnide (rispettivamente: al punto di congelamento od al punto crioidratico) senza decomporsi, ma si separa accanto ad esso uno dei componenti. Anche in questo caso (fig. 1, III e fig. 2, III) le curve d'equilibrio constano di tre rami: *kl*, *lp*, *mq*, e risp. *k'l'*, *l'p'*, *m'q'*; ma mentre nel caso precedente i due punti d'incontro cadevano uno da una parte ed uno dall'altra dell'ordinata che esprime la composizione del prodotto d'addizione, in questo caso tali punti d'incontro *l*, *m*, e risp. *l'*, *m'* cadono entrambi da un lato di questa ordinata. Non vi è quindi più nessun punto di massimo. I punti *l* ed *l'*, i quali rappresentano sistemi in cui coesistono come fasi solide il composto D e quello dei componenti che non si separa, corrispondono a temperature più basse di quelle che corrispondono ai punti *m* ed *m'* le quali rappresentano sistemi in cui coesistono come fasi solide D e quello dei componenti che si separa. Ciò risulta dagli studii e dalle esperienze di Roozeboom (l. c.) per le miscele binarie, di Schreinemakers (l. c.) per quelle ternarie.

In alcuni casi speciali uno dei punti d'incontro può cadere sull'ordinata che esprime la composizione del prodotto d'addizione. Ciò sarebbe rappresentato dalle curve punteggiate *lnq* e risp. *l'n'q'*. Un tale andamento che segnerebbe come una transazione tra il II ed il III caso venne realizzato da Kuriloff (l. c.) coi sistemi binarii di benzolo ed acido picrico.

Caso IV. *Sistemi di cui due componenti sono fra loro isomorfi.*

I casi precedenti si riferiscono a sistemi i cui componenti non possono sciogliersi reciprocamente allo stato solido. Ci occuperemo ora dei sistemi binarii e ternarii di cui due costituenti formino soluzione solida.

Se tale solubilità allo stato solido è limitata, allora l'andamento non sarà diverso da ciò che venne esposto nel I caso. Infatti nelle miscele binarie si avranno ancora i due rami *ac* e *bc*. Solamente

lungo questi si avranno invece di A e di B come fasi solide, rispettivamente due soluzioni solide di composizione variabile, e nel punto quadruplo c coesisteranno invece di A e B come fasi solide le due soluzioni solide reciprocamente sature. Un tal caso è perfettamente realizzato dal comportamento delle miscele di benzolo e fenolo che vennero studiate da Garelli ([1]), da釘Paternò ed Ampola ([2]) e da me ([3]). Nei sistemi ternarii corrispondenti studii sui fenomeni crioidratici non vennero eseguiti. Però dagli studii di Roozeboom sulla solubilità dei cristalli misti ([4]), si deve dedurre che nel caso che due sostanze formino cristalli misti in proporzioni limitate, l'andamento dei fenomeni dev'essere completamente parallelo a quello suddescritto per le miscele binarie.

Le cose si cambiano essenzialmente quando si abbiano miscele binarie o ternarie di cui due componenti siano completamente isomorfi o quasi, e si sciolgano quindi allo stato solido in tutte le porzioni. Quale sia l'andamento dei fenomeni nei sistemi binarii venne da me dimostrato in un recente lavoro ([5]). In base alla regola della fase si dimostra che la curva d'equilibrio (fig. 1, IV) deve ridursi ad un solo ramo rs talchè le temperature di congelamento delle varie miscele variano in modo continuo fra le temperature di congelamento dei due componenti. Di questo comportamento si hanno infatti numerosi esempi sperimentali studiati da Küster ([6]) e da Garelli ([7]). Che gli equilibrii nei sistemi ternarii procedano in modo parallelo può dimostrarsi con un ragionamento parallelo a quello da me fatto nel mio suaccennato lavoro pei sistemi binarii, come pure può dedursi facilmente dalla teoria sulla solubilità dei cristalli misti fondata da Roozeboom (l. c.) sulla regola della fase.

In un altro lavoro ([8]) io ho studiato questo problema ed ho infatti dimostrato che la curva crioidratica (fig. 2, IV) si riduce ad un solo ramo $r's'$, dimodochè le temperature crioidraticho delle

([1]) Gazz. chim ital., 1896, II, 107.
([2]) Gazz. chim. ital., 1897, I, 488.
([3]) Gazz chim. ital, 1898, I, 249.
([4]) Zeitschr. f. physik. Chemie, VIII, 504.
([5]) Rendic. Accad. Lincei, 1898, 2° sem. 138.
([6]) Zeitschr. f. physik. Chemie, V, 601; VIII, 581; XII, 508; XVI, 525; XVII, 357.
([7]) Gazz. chim ital., 1894, II, 263.
([8]) Gazz. chim. ital., 1897, I, 5?9.

soluzioni miste di due sostanze isomorfe variano in modo continuo fra le temperature crioidratiche delle soluzioni dei due componenti. Ciò venne da me verificato allora per le soluzioni di $ZnSO_4 . 7 H_2O$ e $MgSO_4 . 7 H_2O$ in acqua.

Ora ho verificato perfettamente tale andamento anche per le soluzioni di naftalina e di β.naftolo in benzolo, e di fenantrene e carbazolo pure in benzolo. Le corrispondenti miscele binarie erano state studiate rispettivamente da Küster e da Garelli (l. c.). Questi sistemi sono specialmente caratteristici perciò; che come nelle miscele binarie vi è una differenza notevole fra le temperature di congelamento dei singoli componenti (fra naftalina e β.naftolo la differenza è di 39°,73; fra carbazolo e fenantrene di 140°); così nelle miscele ternarie esistono fra le solubilità in benzolo di questi singoli componenti, e quindi le rispettive temperature crioidratiche delle differenze considerevoli.

Le differenze furono condotte in modo analogo alle precedenti. Ecco i risultati:

1. *Naftalina e β.naftolo.*

Benzolo gr.	Naftalina gr.	β.Naftolo gr.	Temp. di congel.
I.			
11,65	—	—	+ 5°,90
"	—	0,1478	5, 45
"	—	0,2467	5, 19
"	—	0,3441	4, 94
"	—	soluz. satura	4, 93
"	0,1543	"	4, 40
"	0,3699	"	3, 65
"	0,9412	"	1, 73

Benzolo gr.	Naftalina gr.	β.Naftolo gr.	Temp. di congel.
I bis.			
13,03	—	—	+ 5°,90
"	—	soluz. satura	4, 93
"	0,2539	"	4, 14
"	0,5429	"	3, 30
"	0,7735	"	2, 55
"	1,5517	"	+ 0, 4
II.			
15,43	soluz. satura	—	— 3°,25
"	"	0,0618	— 3, 20
"	"	0,1241	— 3, 10
"	"	0,2934	— 3, 00

Per la soluzione crioidratica del β naftolo in benzolo si calcola approssimativamente dalla curva di congelamento la concentrazione: C = 3,026. Debbo qui far rilevare che per tale soluzione crioidratica Kuriloff (l. c.) indica i seguenti dati: concentrazione 1,921; abbassamento del punto di congelamento del benzolo: 0°,69. L'abbassamento termometrico da me trovato è come si rileva dalla tabella precedente: 0°,97. La causa di tale differenza di risultati non saprei veramente dove possa risiedere. Farò però osservare che i numeri di Kuriloff oltrechè coi miei, sono inoltre in contraddizione anche con quelli di Paternò [1] il quale potè spingersi fino ad una concentrazione di 2,1055 osservando un abbassamento di soli 0°,60. Dirò inoltre che ripetei parecchie volte la determinazione del punto di congelamento della soluzione crioidratica. sempre collo stesso risultato; e che nel dubbio che le soluzioni più concentrate di quella data da Kuriloff come crioidratica, osservate

[1] Gazz. chim. ital., 1889, 648.

da Savernò e da me, fossero soluzioni in stato di equilibrio instabile cicè soprasature in β.naftolo, lasciai ogni volta prima di determinare la temperatura di congelamento la soluzione al fondo della quale si trovavano i cristalli di β.naftolo immersa in un bagno ad una temperatura di pochi decimi di grado superiore a quella di congelamento. È questa una precauzione sempre consigliabile a chi debba operare su soluzioni concentrate o vicine al punto di saturazione.

2. *Fenantrene e carbazolo.*

Benzolo gr.	Fenantrene gr.	Carbazolo gr.	Temp. di congel.
I.			
11,40	—	—	+ 5°,90
„	0,2023	—	5, 37
„	0,5732	—	4, 45
„	1,0494	—	3, 26
I bis.			
10,98	—	—	+ 5°,90
„	0,8417	—	3, 62
„	1,7341	—	1, 64
„	1,9309	—	+ 1, 10
„	soluz. satura	—	— 1, 50
I ter.			
15,39	soluz. satura	—	— 1°,50
„	„	0,0343	— 1, 45
„	„	0,0685	— 1, 35.
„	„	0,1028	— 1, 35

Benzolo gr.	Fenantrene gr.	Carbazolo gr.	Temp. di congel.
II.			
9,98	—	—	+ 5°,90
"	—	0,0443	5, 77
"	"	soluz. satura	5, 68
"	0,1853	"	5, 18
"	0,3971	"	4, 46
"	0,8145	"	3, 40
"	1,8956	"	0, 90

In entrambe queste serie di fenomeni si osserverà il fatto notevole ed apparentemente strano che aggiungendo alle soluzioni crioidratiche del composto più solubile (rispettivamente naftalina e fenantrene) quantità crescenti del composto meno solubile (rispettivamente β.naftolo e carbazolo) il punto di congelamento della soluzione anzichè abbassarsi si innalza. Questo comportamento e perfettamente parallelo a quello delle relative miscele binarie. Infatti il β.naftolo ed il carbazolo sciolti rispettivamente in naftalina ed in fenantrene, anzichè abbassarne, ne innalzano il punto di congelamento.

Riassumendo e confrontando quindi l'andamento degli equilibrii nei sistemi binarii e ternarii (indicando con S la soluzione solida) avremo:

Nelle miscele binarie:		**Nelle miscele ternarie:**	
il punto *r* colle fasi:	A, L, V	il punto *r'* colle fasi:	A, C, L, V
la curva *rs* " "	S, L, V	la curva *r's'* " "	S, C, L, V
il punto *s* " "	B, L, V	il punto *s'* " "	B, C, L, V

Anche qui dunque l'andamento è perfettamente parallelo. Nelle miscele ternarie vi è sempre in più la fase solida C.

Concludendo: se ad un sistema di due componenti con una ed una sola fase liquida possibile si aggiunga un terzo componente che non si combini coi primi due, nè sia con essi isomorfo, le curve esprimenti equilibri dello stesso ordine (curve di saturazione nei sistemi binarii, e curve crioidratiche nei sistemi ternarii) hanno un andamento parallelo. Solamente nei sistemi rappresentato dalla curva della miscela ternaria esiste sempre in più come fase solida il terzo componente aggiunto.

Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Bologna. Luglio 1898.

Debbo approfittare dell'occasione per rilevare alcune inesattezze occorse recentemente nel riferimento di alcuni miei lavori in periodici tedeschi, le quali possono trarre in errore chi non abbia sott'occhio le publicazioni originali.

In un recente fascicolo della Zeitschrift für physikalische Chemie (XXVII, 2 Helf. pag. 375) il prof. Abegg facendo il sunto del mio lavoro " *Soluzioni solide di piridina e piperidina in benzolo* ". (Questa Gazzetta 1898, I, 259) dice: " *Piperazin giebt mit Benzol Keine feste Lösung* ". Io invece ho detto semplicemente che la solubilità della piperizina nel benzolo LIQUIDO è così piccola che non mi ha permesso di verificare SE si formi soluzione solida. La questione non è pero risolta in senso negativo poichè potrebbero benissimo i due composti cristallizzare assieme dalle loro soluzioni comuni in una terza sostanza.

Analoghe osservazioni debbo rivolgere al sunto fatto recentemente dai dott. Bodländer del mio lavoro: " *Fenomeni di equilibrio fisico nelle miscele di sostanze isomorfe* " nel Chemisches Centralblatt (1898, II, N. 19, pag. 955).

Alle osservazioni polemiche che il signor Bodländer ha l'abitudine di inserire in riferimenti che per la natura del periodico dovrebbero esser sunti puramente obiettivi, risponderò a suo tempo in modo esauriente; qui mi limiterò a rettificare un equivoco in cui egli è caduto. Egli ritiene che io abbia voluto concludere che la naftalina possiede in β.naftolo un peso molecolare doppio del normale; e mi ammonisce che ciò non è lecito senza la conoscenza del coefficiente di distribuzione. Chi legge il mio lavoro (Rendi-

conti della R. Accademia dei Lincei, 1898, 2° sem., pag. 138), vedrà subito come io non abbia mai voluto trarre una conclusione così manifestamente assurda. Nella colonna "*pesi molecolari*" (pag. 141) io volli unicamente indicare (come ho sempre fatto in tutti i miei lavori) i valori che si calcolano dalla solita formola: $m = \frac{CK}{\Delta}$, e mostrare che in armonia alla teoria delle soluzioni solide si hanno valori superiori ai normali. (Che i valori siano quasi esattamente doppi del normale è manifestamente una coincidenza fortuita). Beninteso che se si vogliono i pesi molecolari esatti occorre correggere i numeri trovati colla formola di Beckmann. Non ho creduto davvero necessario di avvertire ciò, poichè di questa formola facevo nello stesso lavoro un'ampia discussione. Non ho poi determinato il coefficiente di distribuzione, ed eseguita la correzione perchè il mio scopo non era affatto di conoscere il peso molecolare della naftalina in β.naftolo che verosimilmente sarà normale.

Bologna, novembre 1898.

Sopra due altre desmotroposantonine;

nota di A. ANDREOCCI e P. BERTOLO.

(*Giunta il 25 novembre 1898*).

La santonina $C_{15}H_{18}O_3$ è solubile negli acidi energici e concentrati, formando prodotti di addizione, che sono dissociati dall'acqua. Le soluzioni cloridriche e bromidriche hanno infatti un potere rotatorio molto più forte di quelle in solventi neutri [1]. Essa forma con l'acido nitrico il composto $C_{15}H_{18}O_3.HNO_3$, ben cristallizzato, che conferma l'esistenza dei prodotti di addizione [2]. L'azione prolungata, a bassa temperatura, dell'acido cloridrico o dell'acido bromidrico trasforma l'ossigeno cetouico della santonina in

[1] A. Andreocci. Atti R. Accademia dei Lincei, Memorie della Classe Scienze fisiche ecc. — Anno CCXCII (1895), serie 5ª, vol. II — Gazzetta Chimica italiana, vol. XXV (1895) parte I, pag. 465.

[2] A. Andreocci. Rendiconti R. Acc. Lincei (1896), serie 5ª, vol. V, 2° sem., pag. 309.

ossidrile terziario e di natura fenolica, generando la *desmotroposantonina*, isomero, $C_{15}H_{18}O_3$, fusibile a 260°, che devia a destra il piano della luce polarizzata con potere rotatorio specifico di 110 (1).

Questo isomero per azione dell'idrato potassico a 210° si cambia in un altro isomero, detto *isodesmotroposantonina*, fusibile a 189°, che devia a destra di 129° (2).

I due isomeri ridotti con acido acetico e polvere di zinco, danno rispettivamente i due acidi levogiri: *desmotroposantonoso*, fusibile a 175°, con potere rotatorio specifico di 53°,3 (3), e *levosantonoso*, fusibile a 179-80°, con potere rotatorio di 74°,4 (4).

L'acido levosantonoso, che deriva dalla isodesmotroposantonina, è l'isomero enantiomorfo dell'acido destrosantonoso, già da molto tempo noto, fusibile a 179-80°, che devia di 74°,8 (5). Dalla loro unione si genera naturalmente il *racemo*, che fu poi trovato identico (6) all'altro, già noto, acido santonoso inattivo fusibile a 153° (7).

Uno di noi (8) con fatti numerosi e considerazioni teoretiche, oltre all'aver stabilito con tutta evidenza la stereoisomeria degli ultimi tre acidi santonosi sopra ricordati; ritenne l'acido desmotroposantonoso per un quarto loro stereoisomero; considerò isomeri ottici anche le due desmotroposantonine, ne previde le corrispondenti agli acidi santonosi destro e racemo, come previde l'isomero enantiomorfo dell'acido desmotroposantonoso, e dimostrò la costituzione di questi composti e dei loro derivati. Infine tali studî messi

(1) A. Andreocci. Rend. Acc. Lincei (1893, serie 5a, vol. II, 1° sem., pag. 828 e pag. 494— Gazz. Chim. ital., vol. XXIII (1893), parte 2a, pag. 469.

(2) A. Andreocci. Rend. Acc. Lincei (1893), serie 5a, vol. II, 2° sem., pag. 175 — Gazz. Chim. ital., vol. XXIII (1893), part. 2a, pag. 483,

(3) A. Andreocci. Rend. Acc. Lincei (1893), serie 5a, vol. II, 1° sem., pag. 496.

(4) A. Andreocci. Rend. Acc. Lincei, 1893, serie 5a, vol. II, 2a sem.. pag. 179.

(5) S. Cannizzaro e G. Carnelutti. Gazz. Chim. ital., vol. XII (1882), pag. 393. — A. Andreocci. Rend. Acc. Lincei, serie 5a. vol. II, 1° sem., seduta 30 aprile 1893 — Gazz. Chim. ital., vol. XXV (1895). parte 1a, pag. 484.

(6) A. Andreocci. Rend. Acc. Lincei (1893), serie 5a, vol. II, 2° sem., pag. 180. — Gazz. Chim. ital., vol. XXV (1895), parte 1a, pag. 522.

(7) S. Cannizzaro e G. Carnelutti. Loc. cit., pag. 400.

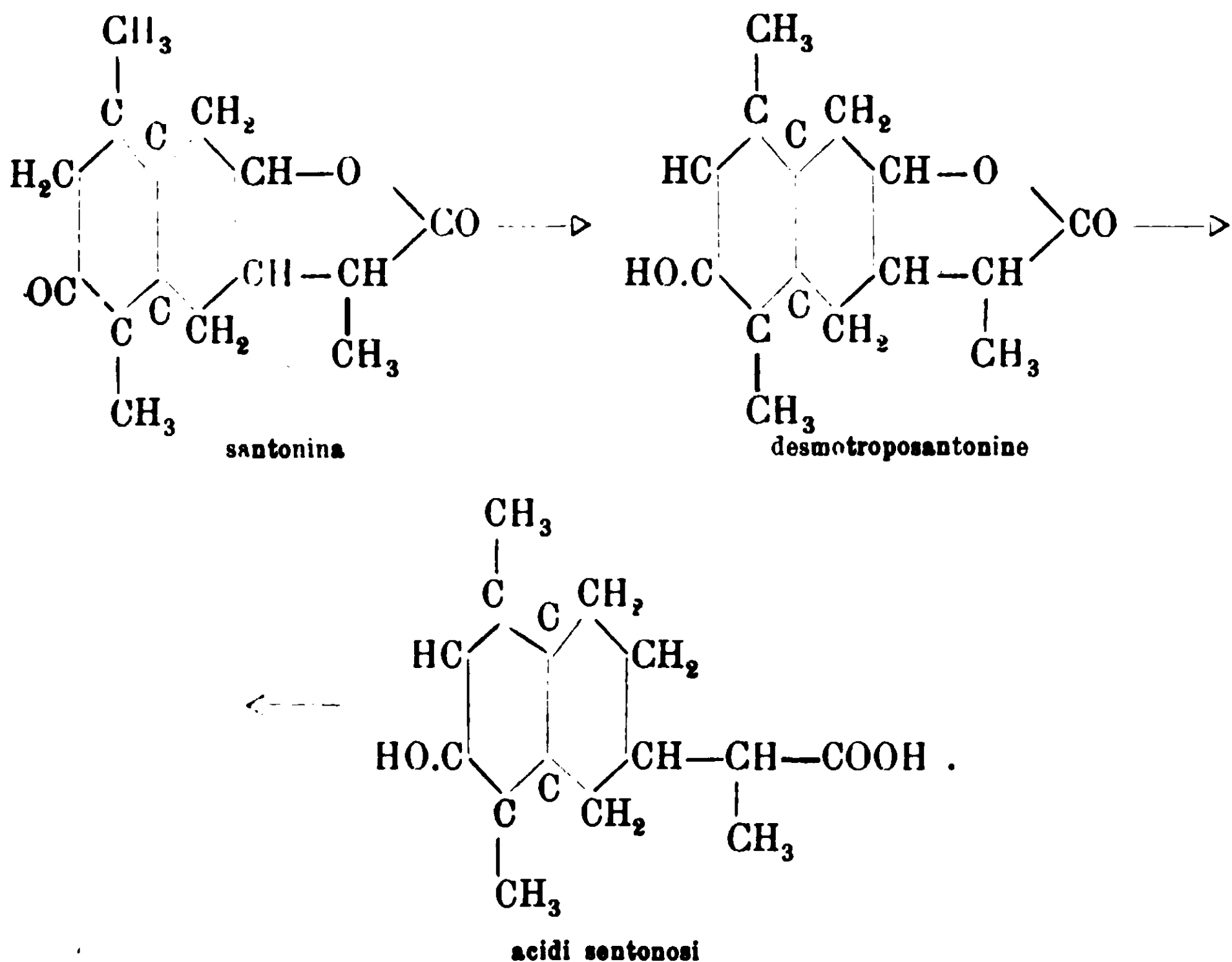
(8) A. Andreocci. Gazz., vol. XXIII, parte 2a, pag. 468; vol. XXV, parte 1a, pag. 452 — Atti Acc. Lincei, 1895, serie 5a, vol. II.

(9) S. Cannizzaro e A. Andreocci. " Sulla costituzione del dimetilnaftolo proveniente dalla scomposizione degli acidi santonosi „. Atti Acc. Lincei, Memorie della classe Scienze fisiche ecc., serie 5a, vol. II. — Gazz. Chim. ital., vol. XXVI (1896), parte 1a, pag. 13.

in relazione con quelli sul paradimetilnaflolo [9] confermarono in modo diretto la formola data alla santonina da Cannizzaro.

Le seguenti formole di costituzione rilevano le relazioni della santonina con le desmotroposantonine e con gli acidi santonosi:

```
      CH3                                  CH3
      |                                    |
      C   CH2                              C   CH2
    /  C   \                             /  C   \
H2C         CH—O                      HC          CH—O
 |    |     |      \                   |    |     |      \
 |    |     |       CO ----▷           |    |     |       CO ——▷
 |    |     |      /                   |    |     |      /
OC          CH—CH                   HO.C          CH—CH
    \  C  /     |                        \  C  /      |
      C   CH2   CH3                        C   CH2    CH3
      |                                    |
      CH3                                  CH3
          santonina                           desmotroposantonine

                      CH3
                      |
                      C   CH2
                    /  C   \
                 HC          CH2
      ◁- - -      |    |     |
                 HO.C        CH—CH—COOH .
                    \  C  /      |
                      C   CH2    CH3
                      |
                      CH3
                   acidi santonosi
```

Abbiamo creduto interessante di riprendere lo studio dell'azione degli acidi sulla santonina, tanto per determinare l'influenza sul potere rotatorio e possibilmente anche isolare i prodotti di addizione, quanto con la speranza di ottenere qualcuno degli stereoisomeri prevedibili in teoria [1], delle due desmotroposantonine già note.

Con le nostre prime ricerche abbiamo stabilito che il potere rotatorio della santonina anche negli acidi *ortofosforico*, *solforico* e *nitrico* è molto più forte di quello nei solventi neutri, come risulta dalla seguente tavola, ove sono riunite le nostre determinazioni [2] con quelle antecedenti:

(1) A. Andreocci pubblicherà una nota sulla stereoisomeria delle desmotroposantonine, degli acidi santonosi e dei loro derivati.

(2) Abbiamo impiegato un polarimetro di Wild sensibile al decimo di grado, gentilmente messo a nostra disposizione dal Prof. G. Grassi Cristaldi, al quale esprimiamo i nostri sinceri ringraziamenti.

SOLVENTE	Concentrazione per °/₀ della soluzione (in volume)	Temperatura	Lunghezza del tubo in mm.	Deviazione osservata per $(\alpha)_D$	Potere rotatorio specifico	Annotazioni
Clcroformio	—	—	—	—	—171°	G. Carnelutti e R. Nasini. Gazz. Chim. Ital., vol. X (1880), pag. 526.
Alcool assoluto	1,3524	18°	200	— 4,68	—173	A. Andreocci. Gazz. Chim. Ital., vol. XXV (1895), parte 1ª, pag. 465.
Acido cloridrico (38 °/₀) . .	2,46	10	219,65	—18,37	—340	
Acido bromidrico (d. 1,38) . .	2,46	28	219,65	—18,72	—346	
Acido ortofosforico (d. 1,697), subito	3,0014	27	220	—21,46	—325	A. Andreocci e P. Bertolo.
Idem dopo 40 ore .	3,0014	27	220	—15,0	—227	
Acido solforico (d. 1,82) . .	3,00	27	220	—27,0	—409	
Idem (d. 1,68) . .	2,994	27	220	—23,8	—361	
Acido nitrico (d. 1,33) . . .	0,96	30	220	— 5,2	—246	

La santonina sciolta nell'acido ortofosforico (. 1,697) subisce una

lenta trasformazione, che si rivela con la diminuzione del potere rotatorio e con la formazione di altri composti, dei quali già ne abbiamo potuto separare uno ben cristallizzato, che ci riserviamo di studiare.

La santonina prima di disciogliersi nell'acido solforico subisce un'apparente modificazione, il che fa ritenere non difficile la separazione del prodotto di addizione.

Le nostre successive ricerche, che ora verremo esponendo, ci hauno condotto alla scoperta di due nuove desmotroposantonine $C_{15}H_{18}O_3$: una levogira fusibile a 194°, e l'altra inattiva fusibile a 198°; appunto le mancanti corrispondenti agli acidi destro e racemo santonosi.

Levodesmotroposantonina ($C_{15}H_{18}O_3$) *e sua trasformazione nell'acido destrosantonoso* ($C_{15}H_{20}O_3$).

Una parte di santonina, in polvere finissima, si discioglie a freddo in 30 parti di acido solforico puro ([1]) e diluito (per 1 vol. di H_2SO_4 dens. 1,82 un vol. di acqua). Alla soluzione solforica si aggiungono poco a poco altre 5 parti di acqua, agitando continuamente e raffreddando. Quindi si riscalda il tutto in un bagno fra 50 e 60° per circa 24 ore, avendo cura di agitare spesso. Dopo una mezz' ora incomincia a separarsi il prodotto della reazione, bianco, cristallino e leggero.

La reazione è finita quando per un saggio sul liquido filtrato non si precipita, per aggiunta di acqua la santonina inalterata.

Allora tutto il liquido si filtra alla pompa sopra amianto. Il prodotto si lava con acido solforico diluito e poscia con acqua, si asciuga fra carta bibula e si cristallizza un paio di volte dall'alcool.

In queste precise condizioni il rendimento è quasi teoretico; invece impiegando acido solforico meno diluito od aumentando la temperatura si formano altri composti che studieremo in seguito.

([1]) Tracce di ferro producono la nota colorazione violetta della santonina, per cui ne viene pure colorato il prodotto della reazione.

Se poi si riscalda, o si lascia a se, la soluzione di santonina nell'acido solforico concentrato, come è noto, essa si annerisce per profonda alterazione della santonina [1].

La levodesmotroposantonina cristallizza in prismi duri, raggiati, fonde a 194°, quasi inalterata quando non si è prolungato molto il riscaldamento. È poco solubile nell'acqua bollente e nell'etere; invece è facilmente solubile, specialmeute a caldo, nell' alcool, nell' acido acetico e nel cloroformio. È levogira come la santonina. Il suo potere rotatorio specifico determinato in alcool assoluto, in un tubo lungo mm. 220, a 28°, risulta da questi dati:

	I.	II.	media
concentrazione della soluzi. per °/₀ in vol.	1,905	1,603	
deviazione osservata per $(\alpha)_D$	—5°,8	—4°,95	
potere rotatorio specifico	—138°,4	—140°,3	—139°,4

L'analisi elementare eseguita sulla sostanza seccata a 100° fornisce valori corrispondenti ad un isomero della santonina:

I. Sostanza gr.	0,2225	=	CO_8 0,5926	H_2O	0,1508
II. „ „	0,3200	=	„ 0,8558	„	0,2155

	Calcolato per $C_{15}H_{18}O_3$	Trovato I.	Trovato II.
C	73,17	72,64	72,95
H	7,32	7,53	7,48

La levodesmotroposantonina, invece dell'ossigeno cetonico, contiene come le altre desmotroposantonine, un ossidrile terziario fenico, poichè non reagisce nè con la fenilidrazina, nè con l'idrossi-

[1] A proposito notiamo ehe nel "Jahresbericht Ueber dio Fortscritte dor Chemie." Anno 1880, pag. 894 od ancho noll' "Handbueh der. Organischen Chemie di Beilstoin" vieno riportato cho l' isosantonina fusibile a 187-138° di L. Valente, fa ottonuta por azione dell'acido soltorico concentrato salla *santonina*, mentre, dalla Memoria originale (Transunti della R. Acc. Lincei 1878-79, vol. III, pag. 242-848) risalta che essa fu preparata invece con l'*acido santonico.*

lammina, e dà facilmente un etil ed un acetil-derivato, che hanno il comportamento di eteri fenolici. Rispetto ai carbonati solubili ed agl' idrati alcalini ed alcalino-terrosi, ha anch' essa la doppia funzione fenolica e lattonica, essendo a freddo quasi insolubile nei carbonati, mentre si discioglie immediatamente negli idrati. L'anidride carbonica la riprecipita parzialmente dalla sua soluzione fatta con un leggero eccesso di acqua di barite; però quella parte che vi resta disciolta si trova allo stato di sale di bario dell'ossiacido $C_{15}H_{20}O_4$, di cui essa ne è il lattone.

Il detto *sale di bario*, separato per evaporazione, in croste cristalline, lavato con alcool (per eliminare quelle piccole quantità di levodesmotroposantonina restata in soluzione, dopo l'azione dell'anidride carbonica) e seccato a 100^0, diede i seguenti risultati analitici:

sostanza gr. 0.1758; $BaSO_4$ gr. 0,0600.

Ba calcolato per $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ba$ 20,6 trovato 20,1

L'ossiacido che genera questo sale, cioè l' acido *levodesmotroposantoninico* è poco stabile e, come i suoi isomeri, si trasforma facilmente nel rispettivo lattone per un leggero riscaldamento o per azione degli acidi.

La levodesmotroposantonina riscaldata con idrato potassico a 210^0 si trasforma in una sostanza fusibile verso 174^0 con potere rotatorio inferiore, ma nello stesso senso, sulla quale noi intendiamo rivolgere le nostre future ricerche.

Per ridurre la levodesmotroposantonina nell'*acido destrosantonoso* ci siamo avvalsi del metodo già usato per la riduzione delle altre desmotroposantonine ([1]); cioè abbiamo scaldato per 6 ore a b. m. 1 parte della nostra santonina con 40 parti di acido acetico (al 72 %) ed un eccesso di polvere di zinco, e poi precipitato l'acido santonoso per aggiunta di acqua al liquido filtrato.

L'acido destrosantonoso si genera teoreticamente e puro, tanto che basta una sola cristallizzazione dall'alcool per averlo purissimo.

Fu identificato per i seguenti caratteri e reazioni:

([1]) A. Andreocci. Rend. Acc. Lincei, serie 1ª, vol. II, 1° sem., pag. 828, 494; 2° sem., pag. 175.

1. Punto di fusione 179-80°, apparenza cristallina, solubilità ecc.
2. Potere rotatorio specifico in alcool assoluto per

$$(\alpha)_D^{28^\circ} = + 75^\circ,1 \ (^1).$$

3. Sua trasformazione (con le quantità equimolecolari di acido levosantonoso) nell'acido racemo santonoso, che fu riconosciuto per il punto di fusione 153° e per l'inattività ottica.
4. Sua trasformazione nel destrosantonito etilico, alla sua volta riconosciuto per il punto di fusione 116°, per averlo trasformato nel racemo santonito etilico, fusibile a 125°, e per aver provocato la cristallizzazione di questi due eteri, con un cristallino degli stessi eteri, ottenuti per altra via.

Levo-etil-desmotroposantonina — $C_{15}H_{17}O_2.O.C_2H_5$. Abbiamo preparato questo composto sciogliendo 10 grammi di levodesmotroposantonina a freddo in una soluzione di alcoolato sodico fatta con 100 cc. di alcool assoluto e grammi 2 di sodio; poscia aggiungendo grammi 20 di ioduro di etile. Dopo un riposo di 48 ore abbiamo riscaldato a ricadere, sino a chè il liquido da alcalino divenne neutro. Eliminato l'alcool ed il ioduro di etile, il prodotto della reazione venne precipitato con acqua e qualche goccia di acido solforico, e poscia estratto con etere. La soluzione eterea, decolorata con anidride solforosa, lavata con carbonato sodico, si lasciò lentamente evaporare, ed il residuo oleoso, ripreso oon alcool, diede per svaporamento dei grossi cristalli, che si purificarono cristallizzandoli dall'etere del petrolio.

L'etil-levo-desmotroposantonina rassomiglia in tutte le proprietà all'etil-iso-desmotroposantonina (²). Infatti i due isomeri fondono entrambi a 82°, cristallizzano in grossi prismi, solubilissimi nei comuni solventi organici, eccettuato l'etere petrolico; sono insolubili nell'acqua e nelle soluzioni fredde degli idrati alcalini. Solamente si differenziano per il senso del potere rotatorio, in quanto chè: mentre per la prima, sciolta in alcool assoluto, abbiamo trovato

(¹) Ecco i dati sperimentali: Concentrazione della soluzione per %, in vol., 4,236; lunghezza del tubo mm. 220, deviazione osservata per $(\alpha)_D^{28^\circ} + 7^\circ,0$.

Per la preparazione ed i caratteri dell'acido destrosantonoso — loco citato.

(²) A. Andreocci. Gazz. Chim. ital., vol. XXV (1895) parte 1ª, pag. 481.

un potere rotatorio specifico per $(\alpha)_D^{27^0} = -129^0,3$ (1); la seconda, nel medesimo solvente, devia per $(\alpha)_D^{27^0} = +129^0,5$ (2).

In oltre si differenzia perchè: mentre la seconda per riduzione si trasforma nell'acido etil-levosantonoso fusibile a 120°, con potere rotatorio $= -73^0,1$ (3); il nostro derivato etilico, ridotto con acido acetico e polvere di zinco, si trasforma nettamente nell'acido etil-destrosantonoso (4), che fu identificato:

1. Dal punto di fusione 120°, apparenza e solubilità.
2. Potere rotatorio in alcool assoluto (la media di due determinazioni) ci dà per $(\alpha)_D^{27^0} + 72^0,8$ (5)).
3. Sua trasformazione nell'acido racemo-etil-santonoso (6), identificato dal punto di fusione 145°, apparenza, solubilità ed inattività ottica.
4. Sua trasformazione nel destro-etil-santonito etilico, caratterizzato col punto di fusione 32°, solubilità, apparenza, e per averlo trasformato nel racemo-etil-santonito etilico fusibile a 54°.
5. Col provocare la cristallizzazione dell'acido racemo-etil-santonoso, dell'etere etilico di questo e dell'etil-destrosantonito etilico con un cristallino della medesima sostanza ottenuta per altra via.

Con ciò abbiamo dimostrato che l'etile si trova al posto dell'idrogeno fenico, e riconfermato che l'ossidrile fenico degli acidi santonosi è quello stesso che preesiste nelle desmotroposantonine corrispondenti, e per conseguenza nella genesi degli acidi santonosi deve sparire l'ossidrile secondario che risulterebbe dall'apertura del legame lattonico (7).

Acetil-levo-desmotroposantonina — $C_{15}H_{17}O_2 . O . COCH_3$. Abbiamo preparato questo derivato col metodo già usato per preparare i

(1) Concentrazione per °/₀, in voi., 4,3676; tubo di mm. 220; deviazione ossorvata $-12^0,42$.

(2) A. Andreocci. Loco cit., pag. 488.

(3) A. Andreocci. Loco citato, pag. 517.

(4) S. Cannizzaro e G. Carnelutti. Loco cit., pag. 898 — A. Andreocci. Gazz., voi. XXV, parte 1ª, pag. 499.

(5) 1ª Determinazione: concentrazione per °/₀, in voi., 3,8052; tubo mm. 920; deviazione osservata $+5^0,78$.

2ª Determinazione: concentrazione per °/₀, in voi., 2,6299; tubo mm. 290; deviazione osservata $+4^0,49$.

(6) S. Cannizzaro e G. Carnelutti. Loco cit. pag. 404 — A. Andreocci. Loco cit. pag. 627.

(7) A. Andreocci. Loco eit. pag. 558.

suoi isomeri (¹), cioè facendo bollire in apparecchio a riflusso per una mezz' ora la levodesmotroposantonina con il decuplo del suo peso di anidride acetica ed il doppio di acetato sodico fuso; quindi, eliminato l'eccesso di anidride acetica, il residuo lavato con acqua, viene cristallizzato un paio di volte dall'alcool.

La composizione centesimale dell' acetii-derivato risulta dai seguenti dati:

Sostanza seccata a 100° gr. 0,2311; $CO_2 = 0,6017$; $H_2O = 0,1427$

	Calcolato per $C_{17}H_{20}O_4$	Trovato
C	70,83	71,01
H	6,94	6,86

Quest' acetii-derivato rassomiglia perfettamente all' acetil-isodesmotroposantonina (²); infatti entrambi fondono a 154°, cristallizzano in piccoli prismi aciculari lucenti, solubili nell' alcool e nell'acido acetico, quasi insolubili nell'acqua e nelle soluzioni fredde degl' idrati alcalini. Solamente si differenziano per il senso del potere rotatorio, infatti: mentre l' acetil-isodesmotroposantonina devia a destra il piano della luce polarizzata con potere rotatorio specifico per $(\alpha)_D^{28°}$ di 122°,6; il nostro acetii-derivato lo devia a sinistra con uguale intensità $\left((\alpha)_D^{27°} = -122°,9\right)$ (³).

Si differenziano anche perchè bolliti con una soluzione acquosa e diluita d' idrato potassico rigenerano le rispettive desmotroposantonine da cui derivano.

Abbiamo identificata la levo-desmotroposantonina, riottenuta dal suo derivato acetilico, dal punto di fusione 194° e dal potere rotatorio trovato in alcool assoluto per $(\alpha)_D^{27°} = -142°,7$ (⁴).

Da tutte le nostre ricerche sulla levodesmotroposantonina risulta la più grande analogia che essa ha con le altre due desmotroposantonine, specialmente con la isodesmotroposantonina (fus. 189°) corrispondente all' acido levo-santonoso. Ma non possiamo assicurare se la nostra santonina è proprio la forma enantiomorfa

(¹) A. Andreocci. Gazz. Chim. ital., vol. XXIII (1893) parte 2ª, pag. 475.

(²) A. Andreocci. Loco cit. pag. 485.

(³) Concentrazione per %, in vol., 1,5874; tubo mm. 220; deviazione osservata — 4°,27.

(⁴) Concentrazione per %, in vol., 1,9104; tubo mm. 220; deviazione osservata — 6°,00.

della isodesmotropo, quantunque esse generino i due acidi santonosi enantiomorfi, destro e levo, esistendo piccole differenze nel punto di fusione, nella intensità del potere rotatorio, e nell'apparenza cristallina [1]. Invece abbiamo riscontrato la più perfetta rassomiglianza fra i loro derivati etilici, ed anche fra i loro derivati acetilici, tanto che i due etil composti, come i due acetil derivati, si direbbero identici, se il senso del potere rotatorio non ci mostrasse che sono l'uno l'imagine speculare dell'altro. Difatti dalla loro unione risultano i racemo corrispondenti, che si differenziano dai rispettivi componenti attivi, sia per il punto di fusione, sia per la minor solubilità nei solventi, ed inoltre per l'aspetto cristallino.

Desmotroposantonina inattiva $C_{15}H_{18}O_3$ e sua trasformazione nell' acido racemo santonoso.

Abbiamo ottenuto questa nuova santonina appunto per idrolizzazione del *racemo* formato col miscuglio equimolecolare dei due derivati acetilici, nel seguente modo:

Il detto racemo polverizzato viene fatto bollire sino a completa soluzione in un leggero eccesso d'idrato potassico sciolto nell'acqua.

Quindi si precipita, a freddo e per mezzo dell'acido solforico diluito, la *desmotroposantonina inattiva*, la quale viene purificata con una cristallizzazione in alcool. Essa cristallizza in aghi raggiati; fonde a 198°, quasi inalterata, quando si ha la precauzione di non riscaldare molto tempo vicino al punto di fusione; è solubile nei comuni solventi organici, al pari dei suoi componenti attivi. È inattiva alla luce polarizzata.

Ridotta con acido acetico e polvere di zinco, nelle identiche condizioni delle altre simili riduzioni, dà nettamente l' acido *racemo-santonoso* $C_{15}H_{20}O_3$ [2], che si depone dopo qualche tempo in piccoli mammelloni per moderata diluizione con acqua dalla soluzione acetica filtrata e calda.

[1] Uno di noi (A. Andreocci) spera di decidere tale questione anche con ulteriori ricerche sulla isodesmotroposantonina e valendosi possibilmente dell' opera gentile di persona competente in cristallografia.

[2] Loco citato.

L'*acido racemosantonoso* fu identificato dal punto di fusione 153°, dagli altri suoi caratteri fisici e mediante il suo etere etilico, fusibile a 125°, la di cui cristallizzazione fu anche provocata con un cristallino del medesimo composto ottenuto per altra via,

Etil-desmotroposantonina inattiva. $C_{15}H_{17}O_2.O.C_2H_5$.—Questo derivato per ora lo abbiamo ottenuto dalla fusione, o solamente per cristallizzazione in alcool, del miscuglio equimolecolare dell'etil-isodesmotroposantonina con l'etil-levodesmotroposantonina. Esso è inattivo, fonde a 106°, cioè più alto dei suoi componenti attivi, i quali fondono a 82°; e non ha, come questi l'attitudine di dare grossi cristalli. Si presenta invece in piccoli prismi aciculari, ed è, nei comuni solventi organici, un po' meno solubile dei suoi stereoisomeri.

Acetil-desmotroposantonina inattiva. $C_{15}H_{17}O_2.O.COCH_3$. — Questo derivato racemo lo abbiamo ottenuto similmente dall'unione dei due suoi stereoisomeri levo e destro fusibili a 154°. Fonde ad una temperatura più bassa, cioè a 145° e si presenta in prismi un poco più grossi, ed è anch'esso un po' meno solubile dei suoi componenti attivi, nei comuni solventi organici. Saponificato con idrato potassico, dà, come è stato detto sopra, la desmotroposantonina inattiva.

Le *due nuove desmotroposantonine*, da noi ottenute, hanno importanza per la stereoisomeria delle possibili forme fenoliche della santonina, e per quella degli acidi santonosi, che ad esse corrispondono. Oggi infatti, per ognuno dei quattro acidi santonosi conosciuti, è nota ma corrispondente desmotroposantonina.

Laboratorio di Chimica-Farmaceutica. R. Università di Catania. Ottobre 1893.

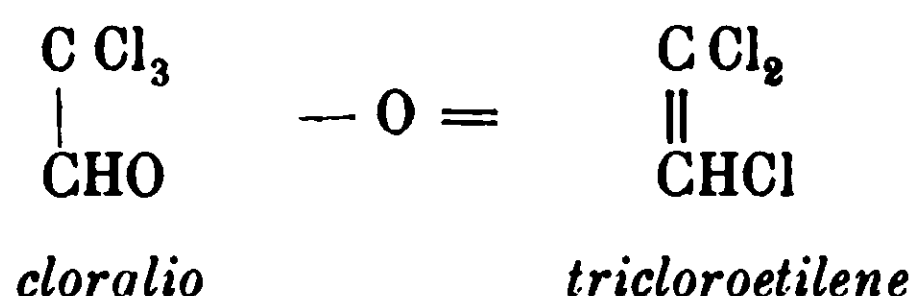
Azione del pentasolfuro di fosforo sopra il fenil- e p-tolilurazolo;

nota di G. PELLIZZARI e A. A. FERRO.

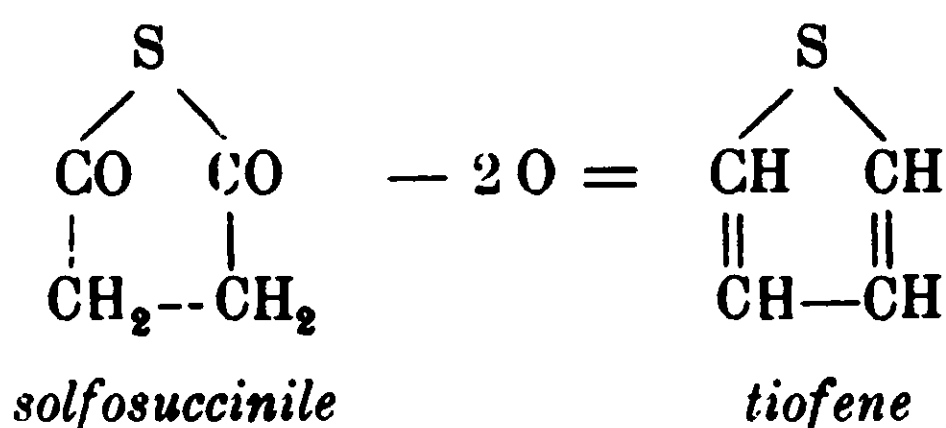
(Giunta il 25 dicembre 1898).

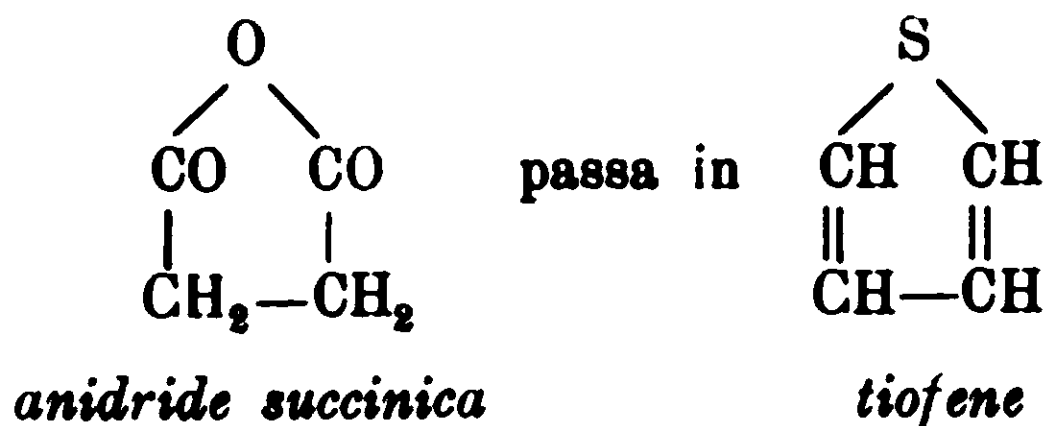
L'azione del pentasolfuro di fosforo sulle sostanze organiche ossigenate dà luogo generalmente a prodotti di sostituzione dello solfo all'ossigeno oppure a prodotti di riduzione. Le amidi per esempio si trasformano in tioamidi, il fenolo passa in tiofenolo ([1]) ma nello stesso tempo una piccola quantità si riduce in benzina; altri fenoli si riducono nell'idrocarburo corrispondente. Anche l'ossigeno sotto altra forma, che non sia quella ossidrilica, viene eliminato dal pentasolfuro di fosforo e molto interessante è la trasformazione del cloralio in tricloroetilene ottenuta da Paternò e Oglialoro ([2]).

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} \quad - O = \quad \begin{matrix} CCl_2 \\ \| \\ CHCl \end{matrix}$$

cloralio *tricloroetilene*

Volhard e Erdmann ([3]) poi riuscirono ad una elegante sintesi del tiofene per l'azione del tri o del pentasolfuro di fosforo sopra diversi composti succinici tra i quali il solfosuccinile e l'anidride succinica.

$$\begin{matrix} & S & \\ / & & \backslash \\ CO & & CO \\ | & & | \\ CH_2 & - & CH_2 \end{matrix} \quad - 2O = \quad \begin{matrix} & S & \\ / & & \backslash \\ CH & & CH \\ \| & & \| \\ CH & - & CH \end{matrix}$$

solfosuccinile *tiofene*

([1]) Kekulé e Szuch. Jahresber für chem. 1867, p. 628.
([2]) Gazz. Chim. it. vol. 3, p. 533.
([3]) Berichte 18 p. 454.

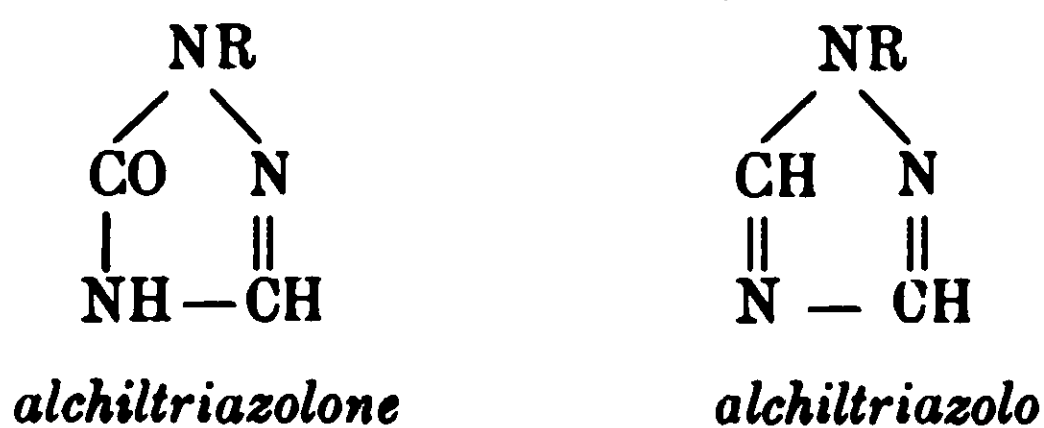
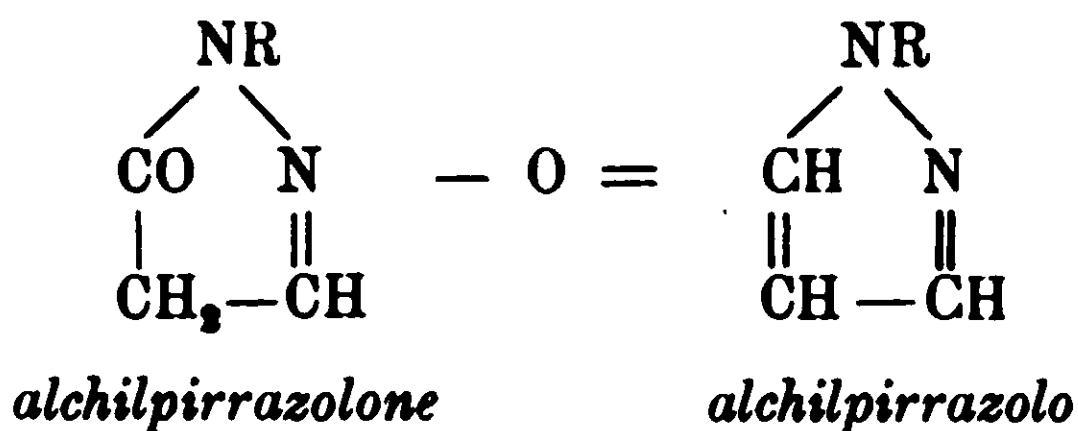
anidride succinica *tiofene*

Nel primo caso trattasi di sola riduzione, mentre nel secondo si ha contemporaneamente sostituzione e riduzione.

Vengono poi le interessanti riduzioni ottenute dall' Andreocci ([1]) col pentasolfuro di fosforo e cioè le trasformazioni dei derivati pirrazolonici in pirrazolici e dei pirrodiazolonici in triazolici e di tali reazioni si servirono in seguito, per sostanze analoghe, altri sperimentatori

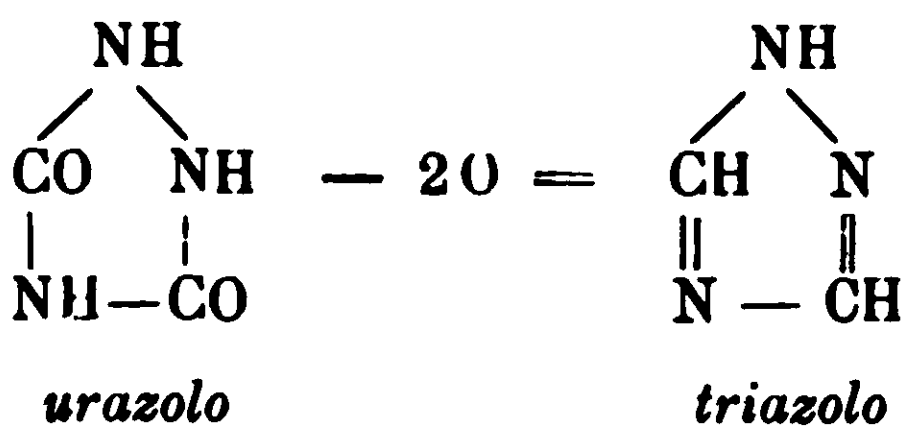
```
     NR                     NR
    /  \                   /  \
  CO    N    — O =       CH    N
  |     ||               ||    ||
  CH2 — CH               CH —  CH
```

alchilpirrazolone *alchilpirrazolo*

```
     NR                     NR
    /  \                   /  \
  CO    N                CH    N
  |     ||               ||    ||
  NH —  CH               N  —  CH
```

alchiltriazolone *alchiltriazolo*

Infine col pentasolfuro di fosforo Pellizzari e Cuneo poterono ridurre l' urazolo in triazolo ([2])

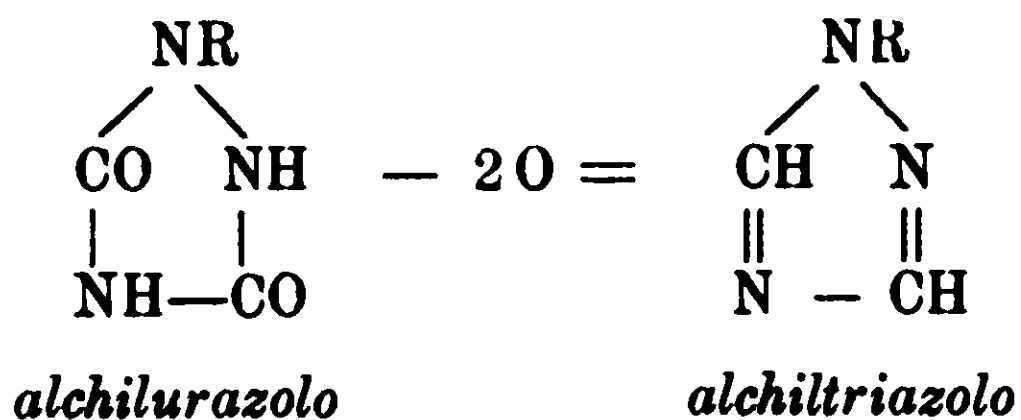
```
     NH                     NH
    /  \                   /  \
  CO    NH   — 2O =      CH    N
  |     |                ||    ||
  NH —  CO               N  —  CH
```

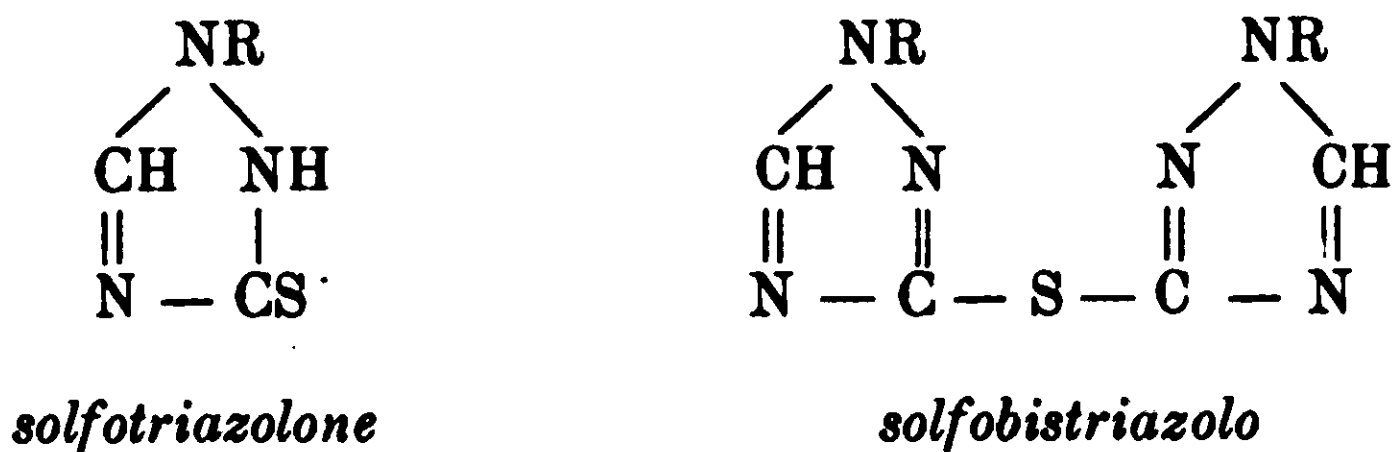
urazolo *triazolo*

([1]) Ricerche eseguite nell' istituto chimico di Roma nell' anno 1891-92.

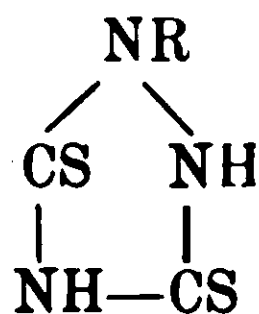
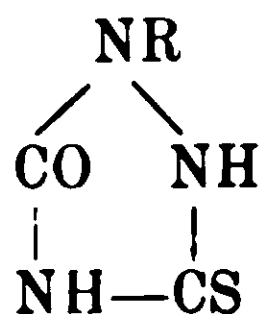
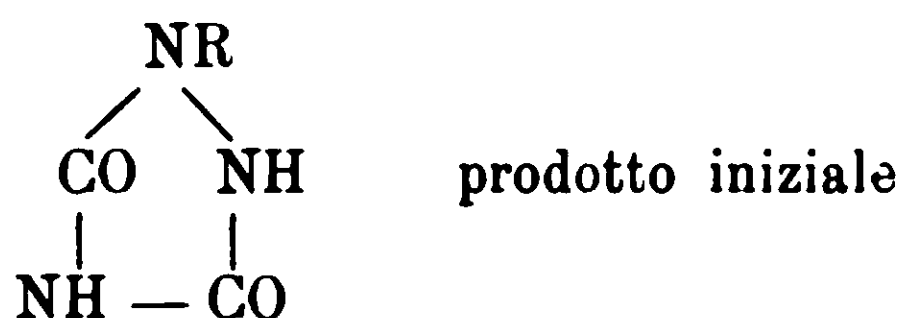
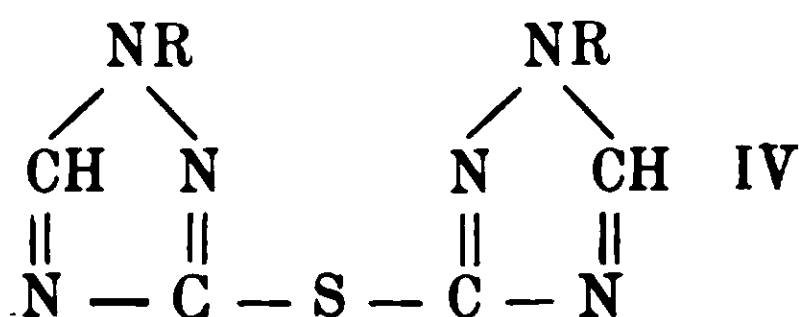
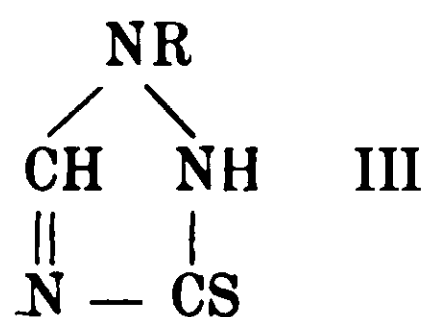
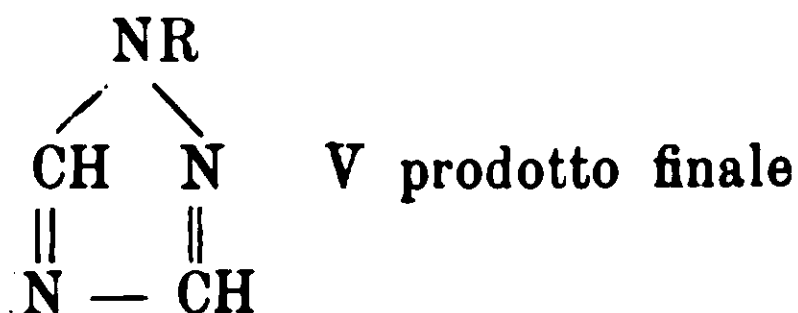
([2]) Gazz. chim. it., XXIV, p. I, pag.

L' azione riduttrice del pentasolfuro di fosforo constatata in casi o in serie speciali di composti da varii sperimentatori e messa in maggiore evidenza specialmente dall' Andreocci, merita senza dubbio di essere studiata sotto un aspetto più generale e come fu detto in una nota inserita nel lavoro sull' urazolo e triazolo, si sono intraprese in questo laboratorio delle ricerche in proposito. Intanto siamo riusciti a trasformare i derivati alchilici dell' urazolo in composti triazolici; ma scopo del presente lavoro non era tanto il resultato finale, che poteva facilmente prevedersi, ma piuttosto quello di indagare il meccanismo della reazione fino ad ora completamente sconosciuto. Il nostro intento era di vedere se con una reazione più blanda e meno prolungata si arrivasse al prodotto di riduzione mediante la formazione di derivati solforati intermedi, o, in altri termini vedere se la riduzione non dovesse esser preceduta dalla sostituzione dello solfo all' ossigeno. Le sostanze che ci servirono in queste ricerche furono il fenil e il *p*-tolil-triazolo e colle quali si arrivò infine al fenil e *p*-toliltriazolo come è espresso dalla seguente equazione in cui R rappresenta il *fenile* e il *tolile*

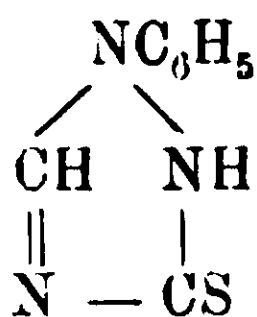
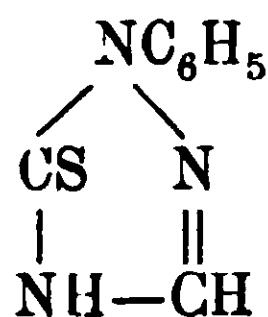
```
     NR                   NR
    /  \                 /  \
  CO    NH   — 2O =    CH    N
  |     |              ||    ||
  NH——CO               N  —  CH
```

alchilurazolo *alchiltriazolo*

Insieme al derivato triazolico si trovarono in ambedue i casi due sostanze solforate corrispondenti alle seguenti formule

solfotriazolone *solfobistriazolo*

Nelle molteplici reazioni eseguite si constatò che se l' azione del pentasolfuro di fosforo è di breve durata si formano quasi esclusivamente i prodotti solforati e appena una traccia di alchilura-

zolo, mentre se la reazione si prolunga per qualche ora diminuiscono gli uni e cresce l'altro. Inoltre abbiamo constatato che facendo agire direttamente il solfuro di fosforo sopra ciascuno dei prodotti solforati si aveva egualmente il passaggio al composto triazolico. Queste sostanze rappresentano dunque realmente dei termini di passaggio nella riduzione del derivato urazolico, ma certamente, supponendo sempre che lo solfo sostituisca atomo ad atomo l'ossigeno eppoi esso stesso si elimini, ne dovrebbero altre ancora sussistere come indicano le seguenti formule

Per le sostanze I, III e IV sono anche da considerarsi le isomerie dipendenti dalla posizione dello solfo. Per quanto si sieno variate le condizioni dell' esperimento, cercando in ispecial modo di far durare la reazione fra il pentasolfuro di fosforo e il composto urazolico il minor tempo possibile scaldando gradatamente la miscela fino a che si inizi la reazione e subito sospendendo il riscaldamento, non siamo riusciti in alcun modo ad avere i composti I e II. La reazione appena cominciata prosegue spontaneamente con una certa vivacità e subito si arriva al composto III senza che rimanga neppure una traccia di prodotto iniziale. In tali condizioni il prodotto finale di riduzione non si forma in quantità apprezzabili, pochissima quantità si ottiene della sostanza IV e si può dire dunque che quasi tutto il prodotto è costituito dalla sostanza III. Se la reazione dura qualche tempo la sostanza III diminuisce lentamente, quella IV arriva presto ad un massimo, sempro poco elevato e che rimane quasi costante, mentre comparisce l' alchiltriazolo, il cui rendimento è proporzionale alla durata della reazione.

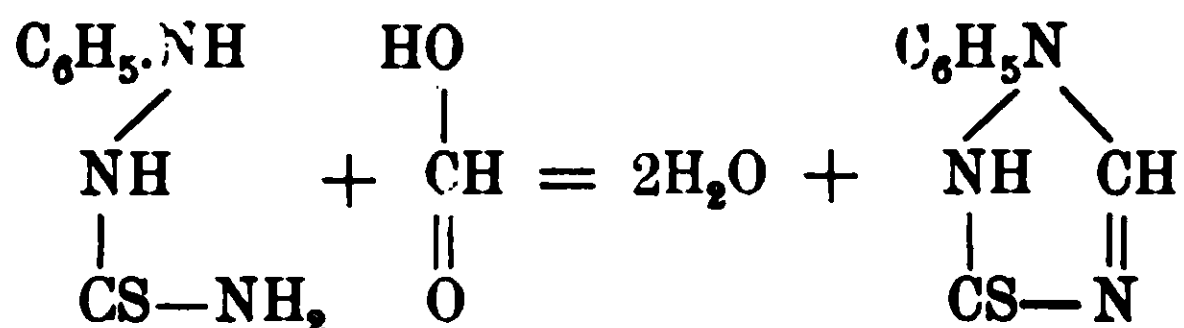
Questi fatti ci resultarono tanto col derivato fenilico come con quello tolilico ed anzi nel resto della esposizione generale del nostro lavoro per maggiore semplicità parleremo soltanto dei composti fenilici, rimanendo inteso che le stesse cose si ripetono anche per quelli tolilici.

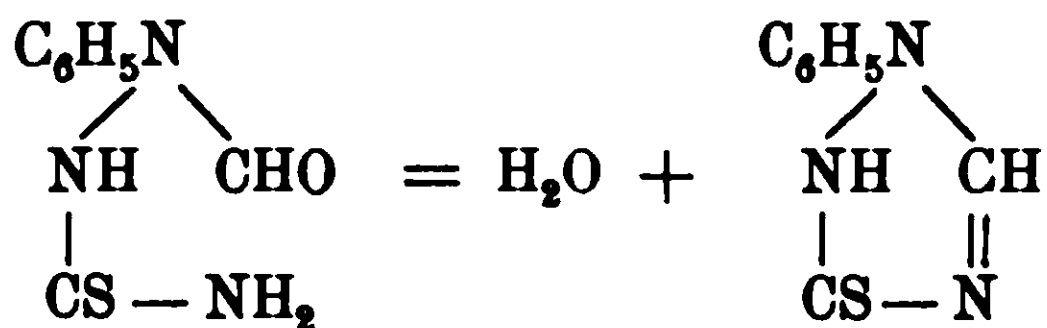
La sostanza III è un fenilsolfotriazolone e come già accennammo può esistere in due modificazioni isomeriche

1fenil-3solfotriazolone *1fenil-5solfotriazolone*

Siccome nessuno di questi due isomeri era ancora conosciuto e siccome il modo di formazione non ci dava nessuna indicazione per sapere se si trattava dell' uno piuttosto che dell' altro, pensammo di risolvere la questione preparando uno degli isomeri con una sintesi colla quale si fosse sicuri della posizione dello

solfo e così dal confronto arrivare indirettamente a stabilire la costituzione di quello ottenuto col pentasolfuro di fosforo.

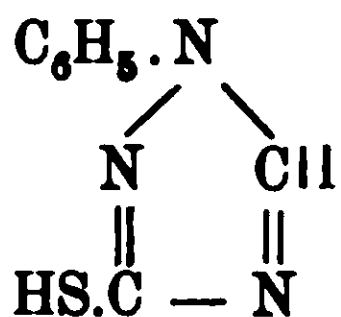
Analogamente a quanto fece Widmann [1] colla fenilsemicarbazide abbiamo fatto agire l'acido formico sulla feniltiosemicarbazide: la reazione avviene secondo il seguente schema

$$\begin{array}{ccccccc}
C_6H_5.NH & & HO & & & & C_6H_5N \\
/ & & | & & & & / \quad \backslash \\
NH & + & CH & = 2H_2O & + & & NH \quad CH \\
| & & \| & & & & | \qquad \| \\
CS-NH_2 & & O & & & & CS-N
\end{array}$$

È probabile che anche qui come nelle reazioni di Widmann si formi prima il derivato formilico e che da questo poi per eliminazione di una molecola d'acqua si abbia la chiusura del nucleo triazolioo

$$\begin{array}{ccccc}
C_6H_5N & & & & C_6H_5N \\
/ \quad \backslash & & & & / \quad \backslash \\
NH \quad CHO & = & H_2O & + & NH \quad CH \\
| & & & & | \qquad \| \\
CS-NH_2 & & & & CS-N
\end{array}$$

Formilfeniltiosemicarbazide *1Fenil-3solfotriazolone*

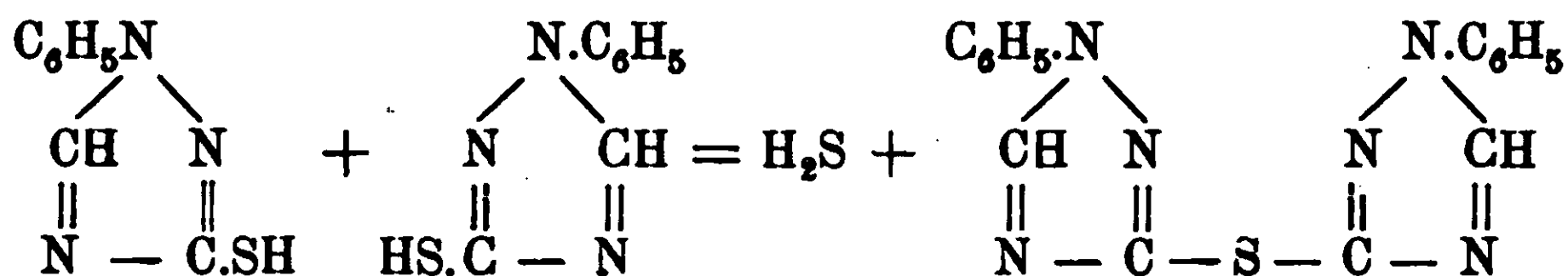
La sostanza così ottenuta fu trovata identica a quella derivante dal pentasolfuro di fosforo e con ciò rimase dimostrato che si trattava del 1fenil-3solfotriazolone. La stessa costituzione resultò per il composto *p*-tolilico.

Stabilita così la posizione dello solfo rimarrebbe a vedere se i nostri composti meglio non corrisponderebbero alla costituzione espressa dalla forma tautomera solfidrilica

$$\begin{array}{c}
C_6H_5.N \\
/ \quad \backslash \\
N \quad CH \\
\| \qquad \| \\
HS.C-N
\end{array}$$

Per i composti ossigenati analoghi è ammesso ormai che essi

[1] Berichte 1893, p. 2885.

possano reagire secondo tre forme tautomere (1) e quindi con egual ragione si può adottare l' una formola piuttosto che l'altra. Per i composti solforati in genere la forma solfidrilica sembra quella che corrisponde più comunemente al loro modo di reagire, tanto che per la solfurea come per la tiosemicarbazide o per i suoi derivati si dà in oggi la preferenza a formule di questo tipo (2). Per i nostri composti la forma solfidrilica sarebbe avvalorata dalla facilissima trasformazione del fenilsolfotriazolone in solfobisfeniltriazolo per perdita di idrogeno solforato:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5N & & \\ / & \backslash & \\ CH & & N \\ \| & & \| \\ N & - & C.SH \end{array} + \begin{array}{ccc} & & N.C_6H_5 \\ & / & \backslash \\ N & & CH \\ \| & & \| \\ HS.C & - & N \end{array} = H_2S + \begin{array}{ccccccccc} C_6H_5.N & & & & & & & & N.C_6H_5 \\ / & \backslash & & & & & & / & \backslash \\ CH & & N & & & & N & & CH \\ \| & & \| & & & & \| & & \| \\ N & - & C & - & S & - & C & - & N \end{array}$$

Questo solfobisfeniltriazolone, che fu trovato tra i prodotti della reazione del pentasolfuro di fosforo sul fonilurazolo, fu da noi anche ottenuto riscaldando il fenilsolfotriazolone poco al disopra del suo punto di fusione o anche per prolungata ebullizione della sua soluzione alcoolica: questa trasformazione serve inoltre a fissare anche per questa sostanza la posizione dello solfo.

Il fenilsolfotriazolone se si scalda verso 200° per quattro o cinque ore col pentasolfuro di fosforo si trasforma in parte in solfobisfeniltriazolo e in feniltriazolo che rappresenta la maggior parte del prodotto.

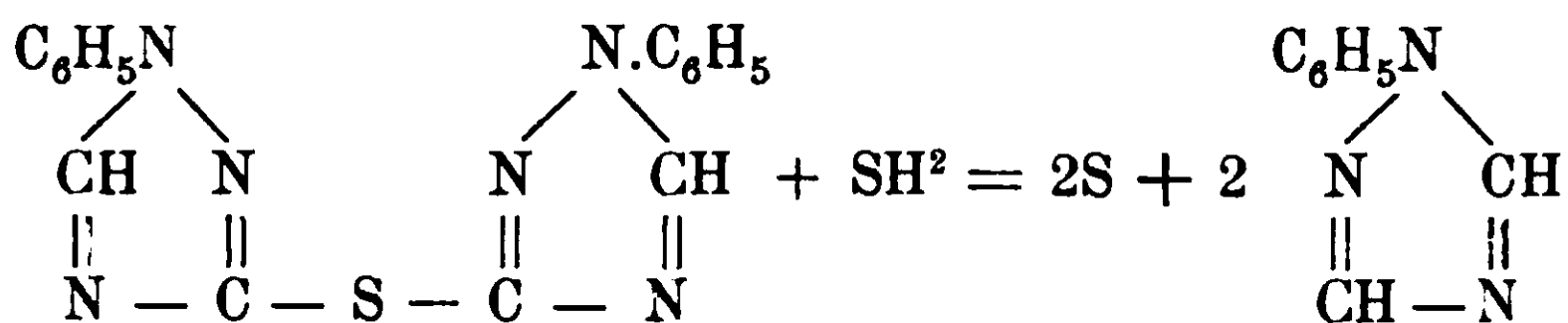
Infine lo solfobisfeniltriazolo scaldato da solo nel solito modo col pentasolfuro dà esso pure il feniltriazolo.

Da tutto quanto abbiamo esposto resulta chiaramente quanto avevamo supposto, e cioè che almeno per i composti urazolici la riduzione avviene per fasi: prima colla sostituzione dell' ossigeno collo solfo e quindi colla eliminazione di questo. In quanto all'azione solforante del pentasolfuro è cosa che s' intende benissimo, ma rimane ancora oscura la susseguente eliminazione dello solfo. Noi abbiamo fatto in questo riguardo alcune indagini che non ci dettero però dei resultati positivi.

(1) Knorr Ber. 28, p. 706.

(2) Markwald Ber. XXV, 8098; Frend XXIII 8821 e XXIX 2483.

L' Andreocci dopo aver detto che il meccanismo delle trasformazioni da lui ottenute col pentasolfuro di fosforo debba essere molto complicato, esclude che l' azione riducente sia dovuta direttamente al pentasolfuro ; ma piuttosto ai composti fosforosi, fosfuri di idrogeno, idrogeno solforato ecc. che si producono per decomposizione profonda di una parte della sostanza organica. Essendo l' idrogeno solforato il prodotto che maggiormente si avverte in queste reazioni abbiamo dubitato che ad esso si debba l' ultima fase della reazione

$$
\begin{array}{ccccccccccc}
 & C_6H_5N & & & & N.C_6H_5 & & & & & C_6H_5N \\
 & / \quad \backslash & & & & / \quad \backslash & & & & & / \quad \backslash \\
CH & & N & & N & & CH & + SH^2 = 2S + 2 & N & & CH \\
\| & & \| & & \| & & \| & & \| & & \| \\
N & - & C & - S - & C & - & N & & CH & - & N
\end{array}
$$

Perciò abbiamo fatto passare per qualche tempo una corrente di acido solfidrico nel solfobisfeniltriazolo scaldato al disopra del suo punto di fusione; ma con ciò non abbiamo ricavato neppure una traccia di feniltriazolo. Neppure se ne ebbe facendo bollire il fenilsolfotriazolone e lo solfobisfeniltriazolo con una soluzione di solfuro di ammonio.

Un altro esperimento ci fu suggerito dalle ricerche di Geuther [1] il quale facendo agire di confronto il penta- e il trisolfuro di fosforo sopra il fenolo trovò che mentre col primo, come avevano osservato Kekulé e Szuch si otteneva poca benzina insieme a molto tiofenolo, col secondo si aveva invece un buon rendimento in benzina: e da ciò ne dedusse che la riduzione avvenuta col pentasolfuro dipendesse da un po' di trisolfuro che vi si potesse trovare frammisto. Questo fatto aveva per noi una certa importanza, giacchè stabilito che il composto ossigenato passa prima in composto solforato si poteva supporre che l' azione riducente fosse dovuta al trisolfuro. Abbiamo perciò fatto agire sopra il fenilurazolo e sopra i due prodotti solforati il trisolfuro di fosforo per un tempo non molto lungo, imaginando che la reazione avesse a compiersi più sollecitamente, ma a parità di condizioni col pen-

(1) Berichte XXI, p. 1819.

tasolfuro non possiamo dire di avere avuto un maggiore e notevole rendimento di feniltriazolo.

Parte sperimentale.

Azione del pentasolfuro di fosforo sul fenilurazolo.

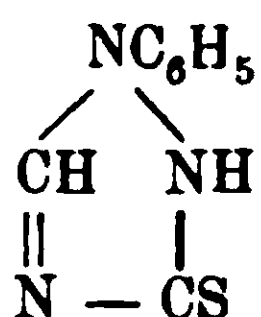
Fra i molteplici esperimenti eseguiti descriveremo quello col quale è possibile ottenere contemporaneamente tutt'e tre i composti che interessano, e cioè: *a*) 1fenil-3solfotriazolone, *b*) solfobisfeniltriazolo, *c*) feniltriazolo.

Gr. 24 di fenilurazolo furono intimamente mescolati con 28 gr. di pentasolfuro di fosforo e la miscela posta in una bevuta fu scaldata a bagno di acido solforico. Prima di 180° non si nota alcuna modificazione nella massa, ma a questa temperatura comincia a rammollirsi e continuando il riscaldamento fino a 200° si fa sempre più pastosa sviluppandosi dell'idrogeno solforato e del solfuro d'ammonio. Si mantiene la miscela per un'ora a circa 200° e per raffreddamento si solidifica assumendo un colore giallo-grigiastro. Ecco il metodo di separazione delle sostanze formatesi. Il prodotto messo in una capsula con dell'acqua si scalda a b. m. per cinque o sei ore allo scopo di decomporre il pentasolfuro rimasto inalterato e si ha perciò abbondante svolgimento di acido solfidrico, mentre la massa si disgrega in una polvere pesante. Con tale trattamento il feniltriazolo formato si trova disciolto nel liquido, mentre i due composti solforati rimangono per la massima parte insolubili e mescolati a molto solfo.

La parte liquida, che ha reazione acida per l'acido fosforico formatosi nell'azione dell'acqua sull'eccesso di pentasolfuro, si concentra a b. m. e per raffreddamento si depone un po' di sostanza polverulenta che si unisce alla parte già rimasta insolubile nell'acqua. Il liquido filtrato si soprassatura con potassa e così si separa poca sostanza oleosa che è il *1feniltriazolo* il quale si estrae mediante l'etere in un imbuto a rubinetto.

La parte del prodotto rimasta insolubile nel trattamento coll'acqua si pone a digerire per diverse ore a freddo con ammo-

niaca di media concentrazione: una porzione si scioglie facilmente, l'altra rimane indisciolta. La soluzione ammoniacale acidificata con acido cloridrico precipita una sostanza bianca che è il *1fenil-3solfotriazolone.* La porzione rimasta insolubile anche nell' ammoniaca si tratta con soluzione acquosa di potassa e vi si lascia digerire per diverse ore scaldando leggermente: così si scioglie tutto lo solfo, che si trova sempre abbondante trattando coll' acqua i prodotti delle reazioni col pentasolfuro di fosforo e rimane indisciolto il *3solfobisfeniltriazolo.*

1fenil-3solfotriazolone

Ottenuto e separato dal prodotto della reazione nel modo sopra descritto si purifica cristallizzandolo dalla benzina dalla quale si ha in bei cristallini aghiformi, splendenti, incolori. Il rendimento fu di gr. 9, ossia circa il 40 $^0/_0$ del fenilurazolo impiegato.

Gr. 0,3127 di sostanza fornirono gr. 0,6228 di anidride carbonica e gr. 0,1173 di acqua.

Gr. 0,2331 di sostanza fornirono 46,5 cc. di azoto a 17° e 760^{mm}, corrispondenti a gr. 0,05478.

Gr. 0,328 di sostanza nella determinazione dello solfo fornirono gr. 0,4382 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,06018 di solfo e in parti centesimali.

	trovato	calcolato per $C_8H_7N_3S$
C	54,33	54,24
H	4,19	3,96
N	23,50	23,73
S	18,34	18,07

Il fenilsolfotriazolone fonde a 189°; scaldato a circa 200° sviluppa idrogeno solforato e si trasforma lentamente in solfobisfeniltriazolo e tale trasformazione avviene anche per prolungata

ebullizione della sua soluzione alcoolica come descriveremo più particolarmente parlando del solfobisfeniltriazolo. Benchè nell'alcool a caldo si sciolga discretamente non è questo un buon solvente per cristallizzarlo, è invece preferibile la benzina in cui a caldo è pure discretamente solubile; invece si scioglie molto poco nell'etere, nel solfuro di carbonio e nell'acqua ed è insolubile nella ligroina. Il fenilsolfofeniltriazolone ha funzione acida assai marcata, infatti si scioglie benissimo negli alcali formando dei sali molto solubili e riprecipita per aggiunta di un acido. Mostra anche una debole funzione basica, cioè si scioglie nell'acido cloridrico concentrato e bollente e dalla soluzione per raffreddamento si depone un cloridrato instabilissimo che non fu potuto analizzare. La soluzione acquosa di fenilsolfotriazolone dà col cloruro mercurico e col nitrato d'argento un precipitato bianco caseoso, col solfato di rame un precipitato verde bleuastro e col cloruro ferrico un precipitato prima grigio eppoi bianco. Non riduce il nitrato d'argento ammoniacale.

Fenilsolfotriazolone argentico $C_8H_6N_3SAg$. Fu preparato aggiungendo ad una soluzione alcoolica di fenilsolfotriazolone del nitrato d'argento sciolto nell'acqua. Il sale argentico precipitò come polvere bianca che si raccolse sul filtro e si lavò prima con alcool eppoi con acqua lasciandolo quindi nell'essiccatore al buio fino a peso costante. Quando fu analizzato era però sensibilmente annerito e ciò rende ragione del poco esatto resultato ottenuto.

Gr. 0,5562 di sostanza fornirono gr. 0,2156 di argento.

	trovato %	calcolato
Ag =	38,76	38,03

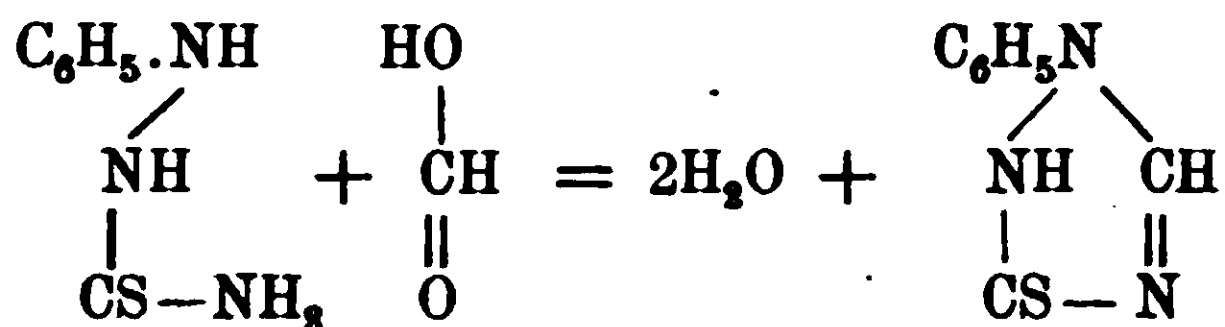
Fenilsolfotriazolone baritico $(C_8H_6N_3S)_2Ba$. Si forma sciogliendo il composto nell'acqua di barite, togliendo poi l'eccesso di questa con una corrente di anidride carbonica e concentrando quindi la soluzione filtrata. Il sale baritico si ottiene così cristallizzato in piccoli aghetti,

Gr. 0,2499 di sostanza dettero gr. 0,1189 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,0699 di bario.

	trovato %	calcolato
Ba =	27,97	28,01

Formazione del 1fenil-3solfotriazolone dalla feniltiosemicarbazide.

Per l'azione dell'acido formico sulla fenilsemicarbazide Widmann ([1]) ottenne l'1fenil-3triazolone (fenilossitriazolo) ed in seguito estese la reazione a composti affini. Nella speranza che tale sintesi di composti triazolonici, potesse estendersi anche ai derivati solforati ne tentammo la prova ed infatti colla fenilsemitiocarbazide e l'acido formico siamo riusciti ad avere l'1fenil-3solfotriazolone come esprime la seguente equazione:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH \\ \;\;/ \\ NH \\ | \\ CS-NH_2 \end{array} + \begin{array}{c} HO \\ | \\ CH \\ \| \\ O \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{c} C_6H_5N \\ / \quad \backslash \\ NH \quad CH \\ | \qquad \| \\ CS - N \end{array}$$

Ciò per noi era importante, non tanto come estensione della reazione di Widmann quanto per il fatto di poter così stabilire in modo indiretto la posizione dello solfo nei composti ottenuti col pentasolfuro di fosforo.

La fenilsemitiocarbazide che impiegammo nella reazione fu da noi preparata col metodo di Fischer e Besthorn ([2]): gr. 4 di sostanza messi in un palloncino munito di refrigerante a ricadere si sciolsero a caldo in 12 grammi di acido formico cristallizzabile e la soluzione fu fatta bollire per circa 24 ore, notando solo durante la reazione un leggero svolgimento di idrogeno solforato. Per raffreddamento si depositò una buona quantità di sostanza cristallina, che fu filtrata alla pompa eppoi cristallizzata dall'alcool. Il prodotto venne quindi trattato con ammoniaca diluita in cui si sciolse quasi completamente e dalla soluzione filtrata si riprecipitò il fenilsolfotriazolone per aggiunta di un acido. Così purificato si cristallizzò dalla benzina e si ebbe nei soliti bei cristallini fusibili a 189°. Il rendimento fu di grammi 2.

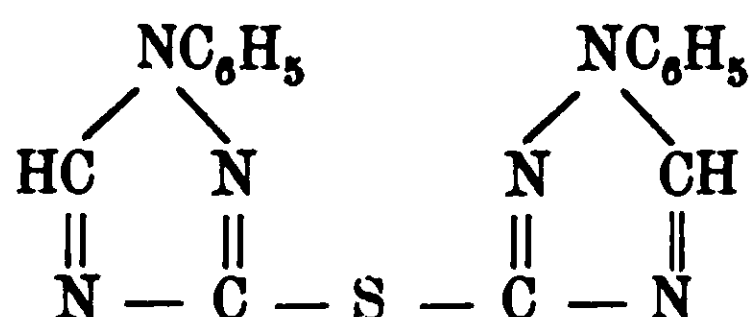
([1]) Ber. 1898, p. 2885.

([2]) Liebig's annalen.

Gr. 0,1427 di sostanza dettero 28,5 cc. di azoto a 17° e 765^{mm}, corrispondenti a gr. 0,03375.

	trovato °/₀	calcolato per $C_8H_7N_3S$
N =	23,65	23,73

La sostanza ottenuta nella reazione col pentasolfuro di fosforo essendoci resultata identica a questa in tutte le sue proprietà rimaneva così accertato di quale isomero si trattasse.

3Solfo-bis1feniltriazolo

Questa sostanza, come fu detto precedentemente, costituisce quella porzione del prodotto della reazione col pentasolfuro di fosforo, che rimane indisciolta dopo i successivi trattamenti coll'acqua, coll'ammoniaca e colla potassa: raccolta e lavata si presenta come polvere granellosa scura, la quale si scioglie quasi completamente nell'alcool bollente, lasciando un piccolo residuo di impurezze minerali proveniente dal solfuro di fosforo. La soluzione alcoolica calda depone per raffreddamento dei bei cristalli alquanto gialli che poi si purificano con successive cristallizzazioni, impiegando un poco di carbone animale. Il solfobisfeniltriazolo ottenuto era gr. 3: si ebbe quindi un rendimento del 12 °/₀ del fenilurazolo impiegato.

Gr. 0,2694 di sostanza dettero gr. 0,5937 di anidride carbonica e gr. 0,0966 di acqua.

Gr. 0,3433 di sostanza fornirono 76 cc di azoto a 19° e 765^{mm} corrispondenti a gr. 0,08937.

Gr. 0,374 di sostanza fornirono gr. 0,2681 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,0368 di solfo e in parti centesimali.

	trovato	calcolato
C =	60,10	60,00
H =	3,98	3,75
N =	26,03	26,25
S =	9,84	10,00

Il solfobisfeniltriazolo in quasi tutti gli altri solventi ordinari è poco o punto solubile, eccetto che nell' alcool in cui a caldo si scioglie assai bene, cristallizzando poi in aghi prismatici lunghi perfino due centimetri, lucenti ed incolori, fusibili senza decomporsi a 136°. É insolubile nella potassa anche a caldo, mentre si scioglie nell' acido cloridrico concentrato e bollente dal quale poi si separano per raffreddamento dei cristalli aghiformi bianchi leggerissimi di un cloridrato molto instabile. Raccolti sul filtro al primo momento mantengono il loro bell' aspetto, ma disseccandosi la sostanza imbrunisce, si fa molle e attaccaticcia perdendo acido cloridrico.

Formazione del 3solfo-bis1feniltriazolo dal fenilsolfotriazolone.

a) Una soluzione alcoolica concentrata di fenilsolfotriazolone fu fatta bollire a ricadere per sette ore e in questo tempo si constatò sempre un lento sviluppo di idrogeno solforato. Scacciato poi tutto l' alcool si trattò il residuo con potassa diluita: per tal modo si sciolse il fenilsolfotriazolone rimasto inalterato e che si ricuperò precipitandolo con un acido e rimase indisciolta una porzione di prodotto che fu cristallizzata dall' alcool ed identificata per solfobisfeniltriazolo.

b) Due grammi di fenilsolfotriazolone furono scaldati in bagno di acido solforico a 200° per circa un' ora. Durante il riscaldamento si notò lo svolgimento di idrogeno solforato e il prodotto trattato al solito con potassa cedè il fenilsolfotriazolone inalterato, restando indisciolto il solfobisfeniltriazolo formatosi che era circa un quarto di grammo. Questo piccolo rendimento è naturalmente in rapporto colla durata del riscaldamento.

Azione del pentasolfuro di fosforo sul fenilsolfotriazolone.

Si mescolarono intimamente gr. 4 di fenilsolfotriazolone con gr. 8 di pentasolfuro di fosforo e la miscela posta in una bevuta fu scaldata nel solito modo. A 150° la massa cominciò a rammollirsi ed andò mano a mano diventando pastosa. Raggiunta la temperatura di circa 200° si mantenne tale per circa tre ore durante le quali si notò come al solito svolgimento di idrogeno solforato. Il prodotto della reazione fu trattato con acqua calda per decomporre l'eccesso di pentasolfuro e quindi si filtrò a freddo. La soluzione acquosa di reazione fortemente acida per acido fosforico fu concentrata ed allora nel raffreddamento si separò un po' di fenilsolfotriazolone inalterato (gr. 0,5). Il liquido filtrato si rese alcalino colla potassa e si estrasse con etere: in tal modo dall'estratto etereo si ricavò gr. 1 circa di *feniltriazolo*, facilmente riconoscibile per il suo punto di fusione a 47° e per le sue reazioni. Per meglio farne l'identificazione si sciolse in acido cloridrico e quindi si aggiunse cloruro di platino: così si ottenne il *cloroplatinato di feniltriazolo* $(C^8H^7N^3HCl)^2PtCl^4, 2H^2O$ che fu purificato cristallizzandolo dall'acido cloridrico di media concentrazione. Si obbe così nei conosciuti cristalli aghiformi rosso aranciati contenenti due molecole di acqua di cristallizzazione che perdono a 100°, bolliti coll'acqua danno la reazione di Anderson.

Gr. 0,3333 di sostanza seccata all'aria perdette a 100° gr. 0,0155 di acqua.

	trovato %	calcolato
H^2O =	4,65	4,88

La sostanza anidra che era gr. 0,3178 dette poi per calcinazione gr. 0,0892 di platino.

	trovato	calcolato per $(C^8H^7N^3HCl)^2PtCl^4$
Pt =	28,06	28,06

La parte del prodotto rimasta insolubile nel trattamento coll'acqua si trattò con ammoniaca in cui si sciolse quel po' di fenil-

solfotriazolone rimasto inalterato, che poi si riprecipitò con acido cloridrico, mentre la parte insolubile purificata dallo solfo che contiene con un trattamento con potassa si cristallizzò dall'alcool e fu identificata per solfobisfeniltriazolo. Il rendimento fu di gr. 0,5. Con questa reazione si dimostrò dunque che il fenilsolfotriazolone è un prodotto intermedio della reazione.

Azione del pentasolfuro di fosforo sullo solfobisfeniltriazolo.

Benchè a provare che anche lo solfobisfeniltriazolo è uno dei termini di passaggio nella riduzione del feniluraz olo, fossero sufficienti gli esperimenti precedenti, pure abbiamo voluto direttamente provare su di esso l'azione del pentasolfuro di fosforo. La reazione fu eseguita con quattro grammi di sostanza e otto di solfuro di fosforo a 200° circa per 6-7 ore. Durante l'operazione si notò come al solito lo sviluppo di idrogeno solforato. Il prodotto trattato nel solito modo ci dette come ci aspettavamo un po' di feniltriazolo, del solfobisfeniltriazolo inalterato in piccola quantità ed infine del fenilsolfotriazolone in discreta proporzione. La reazione fu rifatta facendola durare circa un'ora solamente ed anche in queste condizioni si trovò molto fenilsolfotriazolone che fu cristallizzato e fondeva esattamente a 189°. Per meglio identificarlo si fece anche una determinazione di azoto.

Gr. 0,1718 di sostanza dettero 34 cc. di azoto a 12° e 760^{mm}.

	trovato %	calcolato per $C_8H_7N_3S$
N =	23,69	23,73

Questo passaggio, che può sembrare a prima vista un ritorno indietro nella serie di reazioni che si susseguono, trova però facile spiegazione se si pensa alle strettissime relazioni che passano fra le due sostanze. Infatti abbiamo già visto che il fenilsolfotriazolone può passare in solfobisfeniltriazolo senza bisogno dell'intervento del solfuro di fosforo, ma perdendo idrogeno solforato per riscaldamento, secondo la seguente equazione

$$2C_8H_7N_3S = SH_2 + (C_8H_6N_3)_2S$$

Il passaggio inverso che abbiamo osservato dimostra che questa reazione è reversibile: ciò sta anche in armonia colla costituzione delle due sostanze. Infatti il solfobisfeniltriazolo non è un prodotto di riduzione del fenilsolfotriazolone, ma piuttosto una tioanidride. Ora nella reazione del pentasolfuro di fosforo l'idrogeno solforato si sviluppa abbondantemente e perciò ci si trovano le condizioni per la reazione inversa a quella sopra scritta

$$(C_8H_6N_3)_2S + SH_2 = 2C_8H_7N_3S.$$

Anzi al principio abbiamo pensato che questa trasformazione avvenisse por l'idrogeno solforato che si sviluppa quando si tratta coll' acqua il prodotto della reazione che contiene sempre l' eccesso di pentasolfuro. Una prova fatta appositamente ci dimostrò che in queste condizioni il passaggio non avviene.

Azione del pentasolfuro di fosforo sul p-*tolilurazolo.*

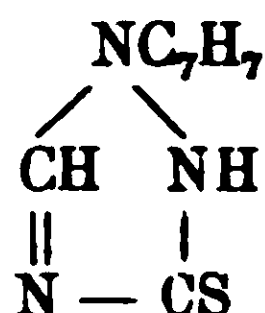
Il p.tolilurazolo che ci servì in queste ricerche lo preparammo per l' azione dell' urea sul cloridrato di tolilidrazina, secondo le indicazioni di Pinner [1].

Molte furono le reazioni eseguite col solfuro di fosforo variandone le condizioni, ma con tutto ciò non siamo riusciti ad ottenere che i composti omologhi a quelli avuti col fenilurazolo. Descriveremo una sola operazione intendendo che a seconda della durata della reazione il rendimento varia nel senso già accennato per i derivati fenilici.

Gr. 10 di *p*-tolilurazolo furono intimamente mescolati con gr. 20 di pentasolfuro di fosforo e posti in una bevuta furono scaldati a bagno di acido solforico per mezz'ora circa a 200-210°. La miscela comincia a rammollirsi a 180° e coll'aumentare della temperatura diventa pastosa. La separazione dei prodotti della reazione si fa nel solito modo: trattando con acqua a caldo finchè si sviluppa idrogeno solforato rimane disciolto il *p*tolilltriazolo, che poi si libera colla potassa e si estrae coll'etere; la parte insolubile si fa digerire con ammoniaca diluita e così rimane disciolto

(1) Berichte 1888, p. 1222.

il tolilsolfotriazolone che precipita aggiungendo un acido diluito alla soluzione; infine la porzione rimasta indisciolta dopo il trattamento coll'ammoniaca viene trattata con potassa la quale scioglie lo solfo e lascia così purificato lo solfobistoliltriazolo.

p.*tolilsolfotriazolone*

Questa sostanza ottenuta come abbiamo detto per precipitazione dalla sua soluzione ammoniacale, mediante l'acido acetico o cloridrico viene raccolta sul filtro ben lavata con acqua e quindi si lascia disseccare all'aria. Sciogliendola nell'alcool bollente si depone male cristallizzata, mentre invece purificandola per cristallizzazione dal benzolo si ottiene in aghi bianchi lucenti che all'aria si mantengono ma che a 100° sfioriscono. Da gr. 10 di tolilurazolo in questa operazione si ottennero gr. 5 di tolilsolfotriazolone. Ottenuto dal benzolo contiene benzolo di cristallizzazione. Ce ne accertammo prima qualitativamente chiudendone una certa quantità in una branca di tubo chiuso piegato a ∧ che veniva scaldata a 100° mentre nell'altra tenuta in acqua fredda si condensò il benzolo. Le seguenti analisi poi stabilirono che si trattava di una molecola di benzolo per ogni due molecole di tolilsolfotriazolone.

Gr. 0,2010 di sostanza cristallizzata dal benzolo e seccata all'aria dettero gr. 0,4588 di anidride carbonica e gr. 0,0985 di acqua.

Gr. 0,2180 di sostanza fornirono 34 cc. di azoto a 17° e 763^{mm}.

Gr. 1,4920 di sostanza scaldati a 100° perderono gr. 0,253 di benzolo.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato per $2C^9H^9N^3S+C^6H^6$
C =	62,23	62,60
H =	5,19	5,22
N =	18,42	18,26
C_6H_6=	16,94	16,95

La stessa sostanza scaldata prima a 100° ci dette i seguenti risultati:

Gr. 0,2409 di sostanza fornirono gr. 0,4972 di anidride carbonica e gr. 0,1062 di acqua.

Gr. 0,174 di sostanza fornirono 31,4 cc.. di azoto a 12° e 763^{mm}.

Gr. 0,3207 fornirono gr. 0,356 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,05438 di solfo.

E su 100 parti:

		trovato	calcolato per $C^9H^9N^5S$
C	=	56,29	56,54
H	=	4,89	4,72
N	=	21,76	21,99
S	=	16,95	16,75

Il p.tolilsolfotriazolone fonde a 218°, mentre ad una temperatura un po' inferiore sublima inalterato. Scaldato al disopra del suo punto di fusione si decompone lentamente sviluppando idrogeno solforato e trasformandosi in solfobistoliltriazolo. È assai solubile a caldo nell'alcool e nella benzina, mentre negli altri comuni solventi è pochissimo solubile. Si scioglie negli alcali salificandosi e riprecipita cogli acidi: coi nitrato d'argento e col cloruro mercurico dà dei precipitati bianchi caseosi e col solfato di rame un precipitato verde bluastro.

Formazione del 1ptolil-3solfotriazolone dalla p.*toliltiosemicarbazide.*

Per stabilire con sicurezza, come abbiamo fatto pel derivato fenilico, la posizione dello solfo nel tolilsolfotriazolone e per conseguenza anche nello solfobistoliltriazolo abbiamo in primo luogo preparata la *p*toliltiosemicarbazide, non ancora conosciuta e quindi da essa, per l'azione dell'acido formico, siamo arrivati al 1-*p*tolil-3solfotriazolone che è resultato identico a quello ottenuto col pentasolfuro di fosforo e da essa per riscaldamento al disopra del suo punto di fusione o per prolungata ebullizione della sua soluzione alcoolica abbiamo pure ottenuto lo solfobistoliltriazolo.

p.Tolilsemitiocarbazide $NH_2CS.NH.NHC_7H_7$. Grammi 10 di solfocianato ammonico, gr. 10 di cloridrato di p.tolilidrazina sciolti in 50 cc. di alcool furono fatti bollire a ricadere per otto ore, notando in questo tempo un leggero sviluppo di idrogeno solforato. Distillato poi tutto l' alcool il prodotto fu ripreso con acqua per asportare il cloruro d' ammonio formatosi e rimase insolubile la *p*.tolilsemitiocarbazide che fu purificata con ripetute cristallizzazioni dall' alcool. Il rendimento corrispose al 75 $^0/_0$ del teorico.

Gr. 0,2476 di sostanza dettero gr. 0,4810 di anidride carbonica e gr. 0,0138 di acqua.

Gr. 0,1670 di sostanza fornirono 33,6 cc. di azoto a 11° e 750^{mm}.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	52,98	53,03
H =	6,19	6,08
N =	23,10	23,21

È molto solubile nell' alcool, discretamente solubile nel benzolo e nell' etere e da questi solventi cristallizza in lamine esagonali, incolore, lucenti che fondono a 150° senza decomporsi. Nell'acqua anche a caldo è pochissimo solubile e nemmeno si sciogllo facilmente negli alcali e negli acidi minerali diluiti. Con nitrato d'argento ammoniacale dà un precipitato nero che potrebbe essere argento ridotto o anche solfuro di argento. Con ossido di mercurio giallo dà un precipitato nero di solfuro di mercurio e il liquido acquista un forte odore di mandorle amare.

1Tolil-3solfotriazolone. Si ottenne trattando a caldo con acido formico la p.tolilsemicarbazide. Con tal modo di preparazione la posizione (3) dello solfo resta nettamente fissata (vedi lo schema che si riferisce al derivato fenilico).

Gr. 5 di tolilsemitiocarbazide furono sciolti in circa 20 grammi di acido formico cristallizzabile e la soluzione fu fatta bollire a ricadere per circa venti ore. Per raffreddamento della soluzione si depositò una sostanza cristallina che fu separata dal liquido e quindi disciolta in ammoniaca fu riprecipitata con acido acetico eppoi cristallizzata dalla benzina. Si ottenne così il tolilsolfotria-

zolone in aghetti bianchi che contengono benzolo di cristallizzazione e fondono a 218°.

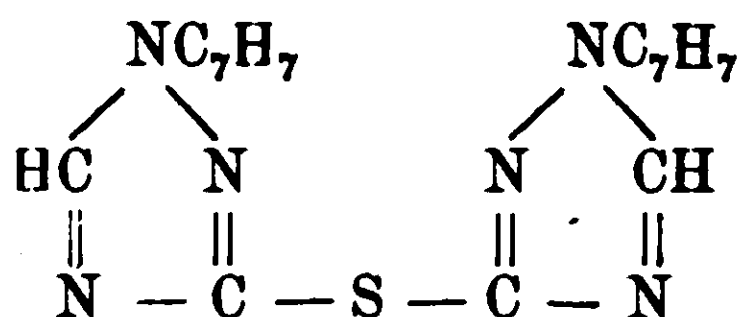
Gr. 0,2877 di sostanza cristallizzata dal benzolo e seccata all'aria perdettero a 100° gr. 0,0485 di benzolo.

	trovato %	calcolato per $2C^9H^9N^3S+C^6H^6$
$C^6H^6 =$	16,85	16,95

Gr. 0,2392 di sostanza seccata a 100° fornirono 44,1 cc. di azoto a 12° e 754^{mm}, corrispondenti a gr. 0,0524 di azoto.

	trovato %	calcolato por $C^9H^9N^3S$
N =	21,90	21,99

La sostanza ottenuta mostra poi tutte le identiche proprietà della sostanza ottenuta col pentasolfuro di fosforo. Scaldata al suo punto di fusione ci dette il solfobistoliltriazolo identico a quello ottenuto pure col pentasolfuro.

3Solfo-bis1p.toliltriazolo

Si ottiene nell' azione del pentasolfuro di fosforo sul tolilurazolo e costituisce quella parte di prodotto che rimane insolubile dopo i diversi trattamenti di cui fu parlato più innanzi. Fu purificato cristallizzandolo dall' alcool e decolorando con carbone animale. Il rendimento per l' operazione descritta, fu di gr. 1, ossia il 10 % del tolilurazolo impiegato.

Gr. 0,2042 di sostanza dettero gr. 0,4628 di anidride carbonica e gr. 0,0902 di acqua.

Gr. 0,2017 di sostanza fornirono 41,2 cc. di azoto a 12° e 754^{mm}.

Gr. 0,2894 di sostanza dettero gr. 0,187 di solfato di bario, corrispondenti a gr. 0,02568 di solfo.

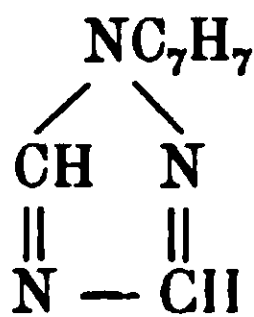
E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{18}H^{16}N^{6}S$
C =	61,80	62,07
H =	4,89	4,60
N =	24,26	24,14
S =	8,87	9,19

Il solfobistoliltriazolo fonde a 188° senza decomposizione.

È discretamente solubile nell' alcool bollente dal quale cristallizza in bellissimi aghetti lunghi anche un centimetro leggermente colorati in giallo. Negli altri solventi ordinari è insolubile e non si scioglie nemmeno nell' acido cloridrico concentrato e caldo.

Allo stesso modo del suo omologo inferiore, si forma anche per riscaldamento di una soluzione alcoolica concentrata di *p*.tolilsolfotriazolone, oppure per riscaldamento di questa sostanza al disopra del suo punto di fusione. Non reputiamo necessario di descrivere le operazioni eseguite in proposito, essendo esse del tutto analoghe a quelle che furono descritte per trasformare il fenilsolfotriazolone in solfobisfeniltriazolo.

1-p.*Toliltriazolo*

Nel trattamento con acqua calda del prodotto della reazione del pentasolfuro col tolilurazoio, rimane in soluzione il p.toliltriazolo, il quale si libera colla potassa e si estrae coll' etere. Nell' operazione descritta si ebbe un rendimento di gr. 0,5, ossia il 5 % del tolilurazolo impiegato. In operazione in cui la durata del riscaldamento fu prolungata un tempo molto maggiore si ebbe anche maggior rendimento di toliltriazolo. Esso fu purificato per distillazione ed identificato col p-tolilurazolo che in questo laboratorio era già stato ottenuto da Pellizzari e Massa con altra reazione. Difatti il nostro fondeva a 67°, solubilissimo in alcool

e in etere e poco nell'acqua. Sciolto in acido cloridrico di media concentrazione fu aggiunto cloruro platinico e si ebbe così il

Cloroplatinato di p.toliltriazolo $(C^8H^9N^3HCl)^2PtCl^4$ che fu purificato per cristallizzazione dall'acido cloridrico concentrato e si mostrò identico a quello che fu già descritto dai citati autori. Con acqua bollente perde due molecole di acido cloridrico.

Gr. 0,3344 di cloroplatinato normale dettero gr. 0,0894 di platino.

	trovato %	calcolato per $(C^9H^9N^3HCl)^2PtCl^4$
Pt =	26,73	26,98.

Azione del pentasolfuro di fosforo sul p.tolilsolfotriazolone.

Gr. 4 di tolilsolfotriazolone e gr. 8 di pentasolfuro di fosforo furono intimamente mescolati e riscaldati in una bevuta in bagno di acido solforico a 220° per sette ore. L' operazione procedette in tutto egualmente a quanto avvenne per il fenilsolfotriazolone. Nello stesso modo si effettuò pure la separazione dei prodotti. In questa operazione ottenemmo p.tolilsolfotriazolone inalterato gr. 1,00; solfobistoliltriazolo gr. 0,50; *p*.toliltriazolo gr. 1,30.

Resta perciò stabilito col presente lavoro che i derivati alchilici dell' urazolo col pentasolfuro di fosforo si trasformano in derivati triazolici; inoltre che questa trasformazione si compie per graduale passaggio per composti solforati di cui si possono benissimo separare i derivati solfotriazolonici e solfobistriazolonici per riduzione dei quali si arriva ai derivati triazolici [1].

Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Genova.

---

[1] Questo lavoro fu eseguito nel 1895 e negli atti della Società ligustica di Scienze naturali 1896 se ne trova una breve nota riassuntiva. Da quel tempo furono in questo laboratorio tentate senza successo varie altre riduzioni col pentasolfuro di fosforo. Così si cercò invano di passare dalla fenilidantoina alla fenilgliossalina; dalla difenilurea alla difenilamidina, dall' acido cianurico alla triazina; dalla succinimide al pirrolo. In quest' ultima reazione si avevano al principio delle speranze, perchè basta scaldare in un tubo di assaggio una piccolissima quantità di succinimide col pentasolfuro di fosforo per aver subito la reazione ben manifesta del pirrolo col pezzetto di abete bagnato di acido cloridrico. Fatta la reazione un po' in grande non riuscii ad avere quantità apprezzabili di pirrolo. — G. P.

INDICE DEGLI AUTORI

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del volume XXVIII

P

R

S

INDICE DELLE MATERIE

I volumi I e II vengono indicate colle lettere *a* e *b*.

A

E

F

G

I

L

M

N

O

P

R

S

T

U

V